

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-142214

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
 G08F212/08
 G08F212/14
 G08F220/12
 G08K 5/00
 G08L 25/02
 G08L 25/18
 G08L 33/06
 H01L 21/027

(21)Application number : 11-322909

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

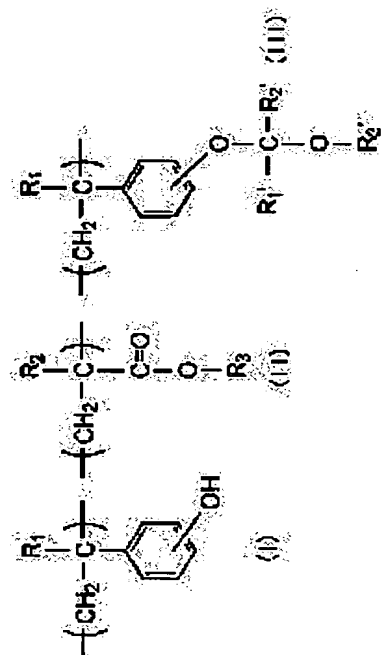
(72)Inventor : FUJIMORI TORU
 TAN SHIRO

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive photoresist composition which ensures improved balance between the dense and coarse patterns of a resist pattern and improved line edge roughness.

SOLUTION: The positive photoresist composition contains (a) a copolymer A having structural units of formulae I-III (where R1 and R2 are each H or methyl; R3 is tertiary alkyl; R1' and R2' are each H or a 1-4C alkyl; and R3' is linear or cyclic alkyl, aryl or aralkyl), (b) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation and (c) a solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-142214

(P 2 0 0 1 - 1 4 2 2 1 4 A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| G03F 7/039 | 601 | G03F 7/039 | 601 2H025 |
| C08F212/08 | | C08F212/08 | 4J002 |
| 212/14 | | 212/14 | 4J100 |
| 220/12 | | 220/12 | |
| C08K 5/00 | | C08K 5/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全53頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|--------------------------|----------|----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-322909 | (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日 | 平成11年11月12日 (1999.11.12) | (72) 発明者 | 藤森 亨 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 丹 史郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100073874 弁理士 萩野 平 (外4名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

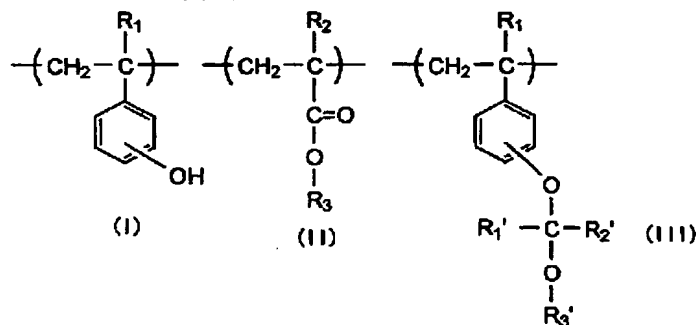
(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンの密パターンと粗パターンのバランスが改良され、ラインエッジラフネスを改良されたポジ型フォトレジスト組成物を得る。

【解決手段】 (a) 式 (I)、(II) 及び (III) で表される構造単位 {R₁ 及び R₂ は水素原子又はメチル基、R₃ は3級アルキル基、R₁'、R₂' は水素原子又は炭素数1~4

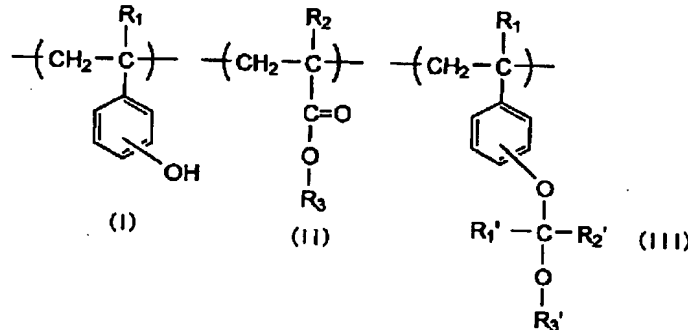
のアルキル基、R₃' は鎖状もしくは環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す} を有する共重合体 A、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (c) 溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



【特許請求の範囲】

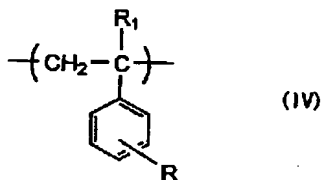
【請求項1】 (a) 下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される構造単位を有する共重合体Aと、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、



一般式 (I) ~ (III) 中、 R_1 及び R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。一般式 (III) 中、 R_1' 、 R_2' は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R_3' は、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【請求項2】 前記共重合体Aが、更に下記一般式 (IV) で表される構造単位を含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化2】



式 (IV) 中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 R は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖もしくは分岐アルキル基、置換基を有してもよいアルキルオキシ基又は置換基を有してもよいアシル基を表す。

【請求項3】 該共重合体Aが、樹脂末端の少なくともいずれか一方にカルボキシ基を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明

及び(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】

細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号公報）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ

（特開昭51-120714号公報）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号公報）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号公報）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号公報）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号公報）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号公報）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号公報）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号公報、特開昭60-121446号公報）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

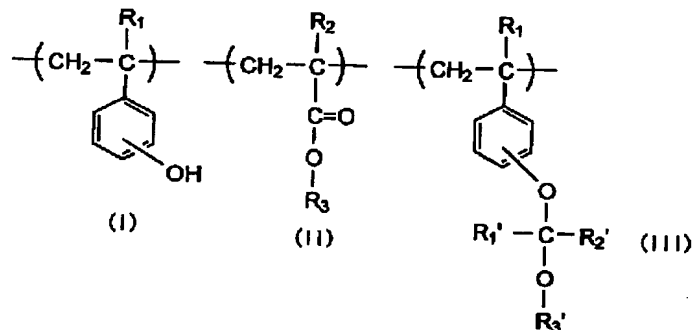
【0004】 同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号公報、特開昭60-3625号公報、特開昭62-229242号公報、特開昭63-27829号公報、特開昭63-36240号公報、特開昭63-250642号公報、Polym. Eng. Sci., 23巻、12頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月公報、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又

は炭酸エステル化合物との組合せの系が挙げられる。

【0005】また、特開平2-19847号公報にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。特開平4-219757号公報には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20~70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。また特開平8-123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。更に、特開平5-113667号公報、特開平6-266112号公報、特開平6-289608号公報、特開平7-209868号公報にはヒドロキシスチレンと(メタ)アクリレート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらのレジスト組成物は、露光からポストバークまでの引き置き時間(Post Exposure Time Delay、以下PEDと略す)に対

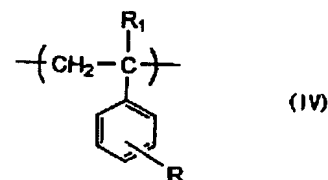


【0010】一般式(I)~(III)中、 R_1 及び R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。一般式(III)中、 R_1' 、 R_2' は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R_3' は、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【0011】(2)前記共重合体Aが、更に下記一般式(IV)で表される構造単位を含有することを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0012】

【化4】



するレジストパターンの寸法変化が著しく、また解像力の観点からも改良が望まれていた。また、これらのフォトレジスト組成物は、露光、現像によって形成されるレジストパターンの密パターンと粗パターンのバランスが悪くなるという問題があった。また、ラインエッジラフネスが悪く、更なる改良が望まれていた。

【0007】従って、本発明の目的は、形成されるレジストパターンの密パターンと粗パターンのバランスが改良されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある、さらにはラインエッジラフネスを改良したポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、下記の(1)~(3)によって解決されることが見出された。

(1)(a)下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される構造単位を有する共重合体Aと、(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c)溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0009】

【化3】

【0013】式(IV)中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 R は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖もしくは分岐アルキル基、置換基を有してもよいアルキルオキシ基又は置換基を有してもよいアシル基を表す。

【0014】(3)該共重合体Aが、樹脂末端の少なくともいずれか一方にカルボキシル基を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

〔a〕前記一般式(I)~(III)で表される構造単位を有する共重合体A

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、使用される共重合体Aは前記一般式(I)で示される構造単位(以下、構造単位(I)ともいう)と、前記一般式(II)で示される構造単位(以下、構造単位(II)ともいう)と、更に前記一般式(III)で示される構造単位(以下、構造単位(III)ともいう)とを含有する共重合体である。

【0016】この共重合体Aにおいて、各々の構造単位の好ましい含有量は、構造単位(I)が40~90モル%、好ましくは50~80モル%、更に好ましくは50~70モル%である。共重合体Aにおける構造単位(II)の含有量は5~50モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%である。共重合体Aにおける構造単位(III)の含有量は0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%である。

【0017】また、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(III)に加え更に、前記一般式(IV)で示される構造単位(以下、構造単位(IV)ともいう)を含むことができる。この際の好ましい構造単位の含有量は、構造単位(I)が40~80モル%、好ましくは50~80モル%、更に好ましくは50~70モル%であり、構造単位(II)が5~50モル%、好ましくは10~45モル%、更に好ましくは10~40モル%であり、構造単位(III)が0.2~10モル%、好ましくは、0.5~7モル%、更に好ましくは1~5モル%であり、構造単位(IV)が5~40モル%、好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。共重合体Aにおける構造単位(IV)の含有は更なる解像力向上に有効である。

【0018】また、本発明に使用される共重合体Aは前記一般式(I)~(III)あるいは一般式(I)~(IV)の構造単位の末端のいずれか一方または両方にカルボン酸をもつ基を結合することができる。

【0019】一般式(I)において、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、好ましくは水素原子である。

【0020】一般式(II)において、 R_2 は水素原子又はメチル基であり、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。この置換されてもよい3級アルキル基としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-(トリエチル)メチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基等を挙げることができるが、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

【0021】一般式(III)において、 R_1' 、 R_2' は水素原子又はアルキル基であり、具体的にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等

の炭素数1~4個のアルキル基が挙げられる。

【0022】上記 R_1' は、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラールキル基である。

【0023】上記鎖状アルキル基は、置換基を含んで総炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~18、さらに好ましくは2~18であり、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*t*-ノニル基、*n*-デシル基、*i*-デシル基、*t*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*i*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*i*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*i*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*i*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*i*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*i*-ノナデシル基等を挙げることができる。

【0024】上記環状アルキル基は、置換基を含んで総炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~18、さらに好ましくは炭素数2~18であり、20までの炭素数で環を形成したものであってもよいし、置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-*n*-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

【0025】上記 R_3' におけるアリール基は、置換基を含んで総炭素数が好ましくは1~30、より好ましくは6~30、さらに好ましくは炭素数6~25であり、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、

2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2、6-ジ-イソプロピルフェニル基、2、3-ジ-イソプロピルフェニル基、2、4-ジ-イソプロピルフェニル基、3、4-ジ-イソプロピルフェニル基、3、6-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2、3-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、3、4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2、6-ジ-n-ブチルフェニル基、2、3-ジ-n-ブチルフェニル基、2、4-ジ-n-ブチルフェニル基、3、4-ジ-n-ブチルフェニル基、2、6-ジ-i-ブチルフェニル基、2、3-ジ-i-ブチルフェニル基、2、4-ジ-i-ブチルフェニル基、3、4-ジ-i-ブチルフェニル基、2、6-ジ-*t*-アミルフェニル基、2、3-ジ-*t*-アミルフェニル基、2、4-ジ-*t*-アミルフェニル基、3、4-ジ-*t*-アミルフェニル基、2、6-ジ-i-アミルフェニル基、2、3-ジ-i-アミルフェニル基、2、4-ジ-i-アミルフェニル基、3、4-ジ-i-アミルフェニル基、2、6-ジ-n-ペンチルフェニル基、2、3-ジ-n-ペンチルフェニル基、2、4-ジ-n-ペンチルフェニル基、3、4-ジ-n-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル

基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオキシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシフェニル基、3-n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェニル基、2、6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3、4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2、6-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、3-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、3、4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2、6-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2、3-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2、4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、3、4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2、6-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、3-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、3、4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2、6-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2、3-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2、4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、3、4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基等が挙げられ、これらは上記範囲内であればさらに置換されているもよく、上記例以外の置換基に限定しない。

【0026】上記R₃'におけるアラルキル基は、置換基を含んで総炭素数が好ましくは2~30、より好ましくは炭素数6~30であり、例えば、フェニルエチル基、トリフェニルエチル基、キシリルフェニルエチル基、エチルフェニルエチル基、プロピルフェニルエチル基、4-シクロペンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロペンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル

10

20

30

40

50

は、上記アルキルの水素原子がメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えられたもの等が挙げられる。

【0027】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラールキル基、アラールキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0028】これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換アリール基や置換アラールキル基の総炭素数がこの範囲内であればよい。

【0029】共重合体Aは前記一般式(I)~(III)の構造単位を必須構成成分とするが、更に一般式(IV)の構造単位を含むことが好ましい。一般式(IV)において、 R_1 は、水素原子又はメチル基であり、好ましくは水素原子である。 R は水素原子、炭素数1~4の直鎖及び分岐アルキル基、アルコキシ基、アシル基が好ましく、水素原子、*t*-ブチル基、メトキシ基、アセトキシ基が更に好ましい。炭素数1~4の直鎖、分岐アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-

ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

【0030】一般式(IV)で表される構造単位を共重合体Aが含有することにより、本発明のポジ型フォトリソスト組成物の耐ドライエッチング性が向上する。

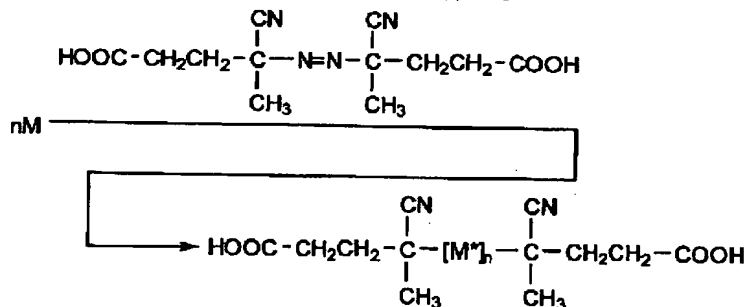
【0031】共重合体Aの重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算分子量(M_w)として測定することができ、好ましくは2,000~1,000,000であり、4,000~500,000がより好ましく、8,000~100,000が特に好ましい。分子量が2,000以下であるとレジストの膜べりが大きく、また1,000,000を越えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

【0032】これまで述べてきた樹脂で、目的を果たすに十分な効果を示すが、さらに該樹脂の末端の両方あるいは片方がカルボキシル基であることにより、さらに良好な性能となる。カルボキシル基はどのような形で導入してもよく、連結基を介して導入されてもよい。カルボキシル基の導入は、開始剤にカルボキシル基を含有するものを用いる場合や、連鎖移動剤にカルボキシル基を含有しているもの、さらには*t*-ブチルエステルなど分解してカルボキシル基になり得る前駆体となり得る基を含有する開始剤や連鎖移動剤などを用いることによって実現できる。また、これ以外の方法を用いてカルボキシル基を導入してもよい。具体的なカルボキシル基導入方法としては、以下のものが挙げられる。なお、以下の例におけるXは、2価の有機基を表す。

【0033】(イ) 1)-X-COOH基を有するラジカル開始剤を用いて共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0034】

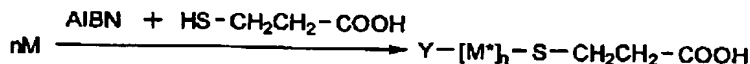
【化5】



【0035】(ロ) 1)-X-COOH基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

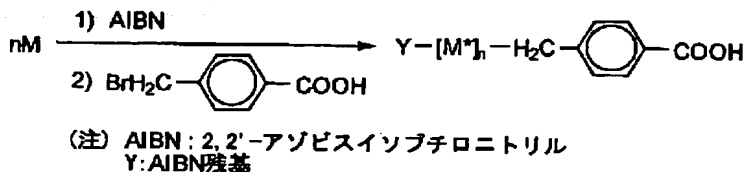
【0036】

【化6】

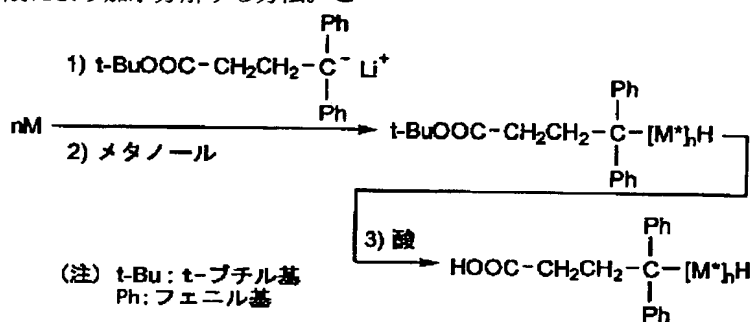


(注) AIBN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
Y: AIBN残基

【0037】 (ハ) ラジカル共重合において、1) -X-CO
OH基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加す
る方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

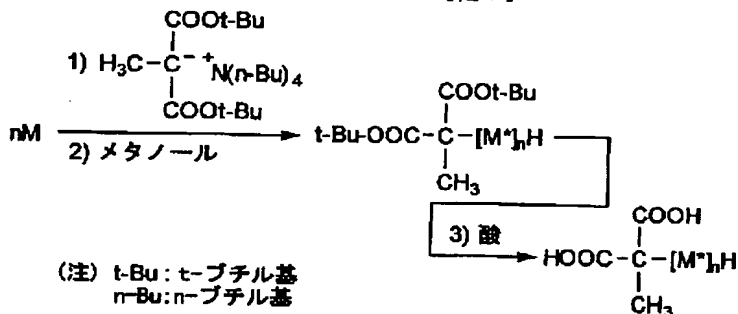


【0039】 (ニ) 1) -X-COOR' 基 (但し、R' は t-ブ
チル基等の加水分解可能な基を示す。) を有するアニオ
ン重合開始剤を用いて共重合したのち、2) アルコールで
重合停止させ、次いで3) 酸により加水分解する方法。こ



【0041】

【化9】

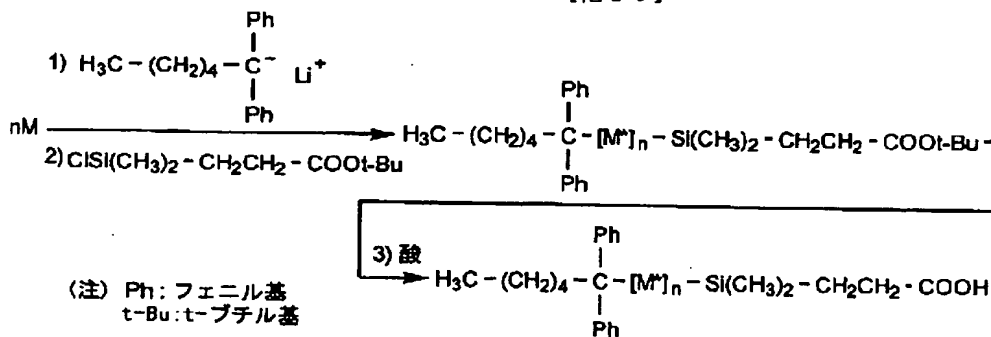


【0042】 (ホ) 1) アニオン共重合したのち、2) -X-
COOR' 基 (但し、R' は t-ブチル基等の加水分解可能な
基を示す。) を有する重合停止剤により重合停止させ、
次いで

3) 酸により加水分解する方法。この方法の反応例を、下
記式に示す。

【0043】

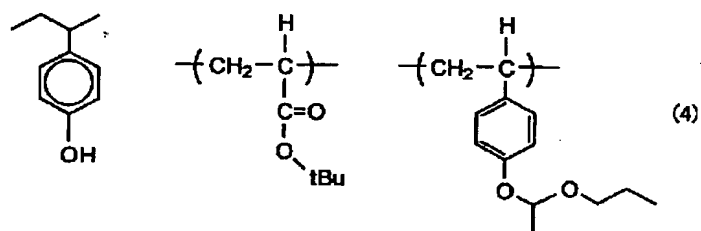
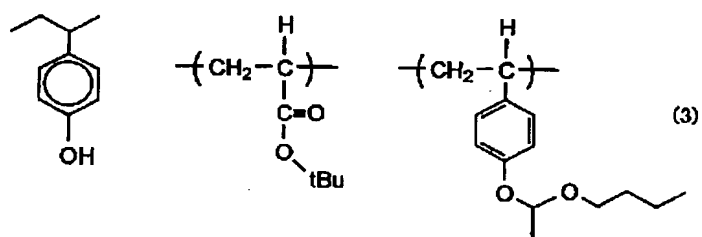
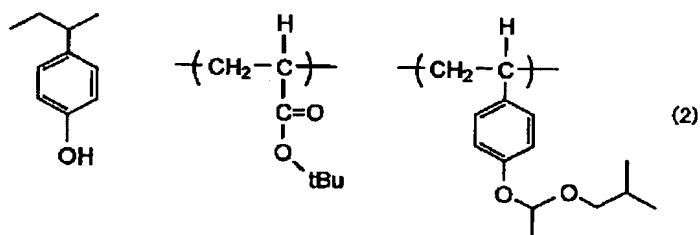
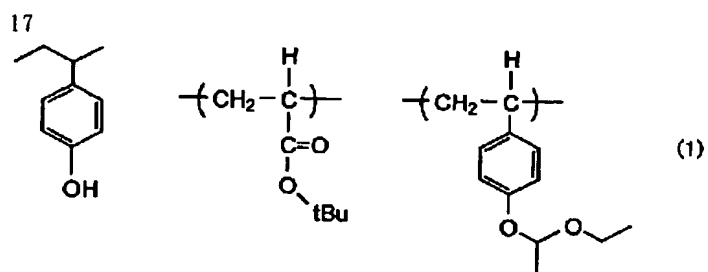
【化10】



【0044】 (ヘ) 1) アニオン共重合したのち、2) 二酸
化炭素により重合停止させ、次いで3) 加水分解する方

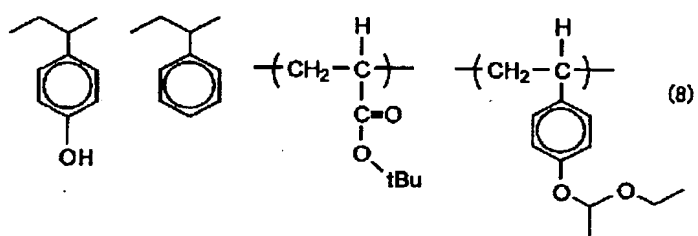
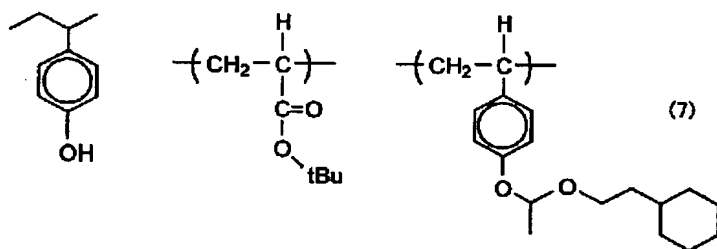
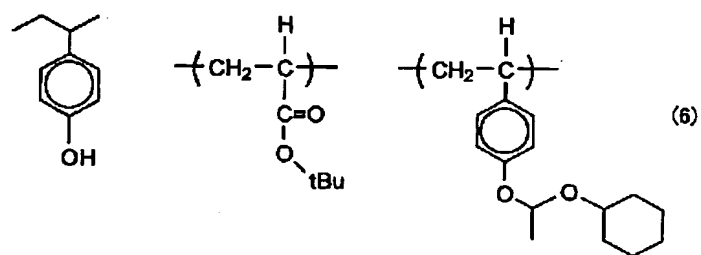
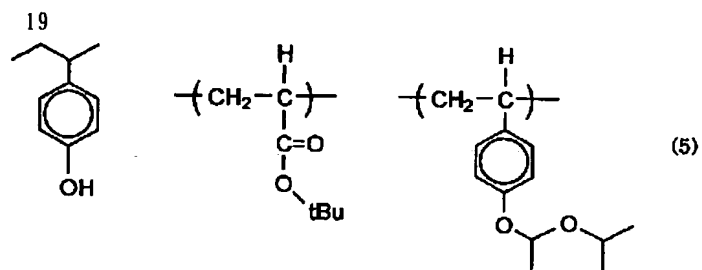
法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0045】



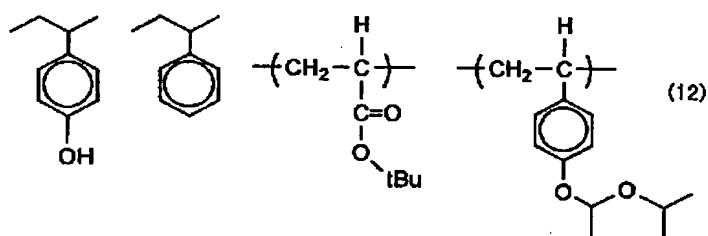
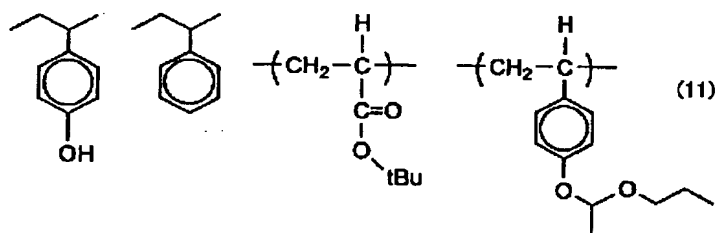
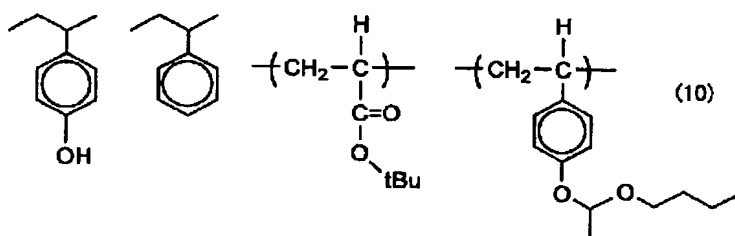
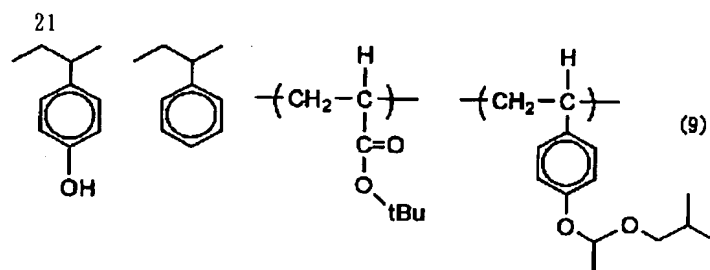
【 0 0 5 4 】

【 化 1 6 】



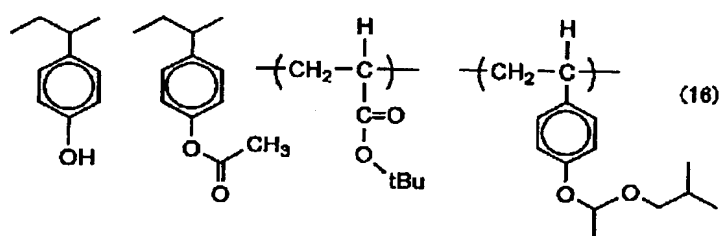
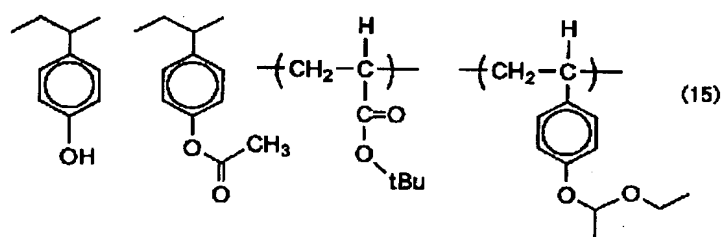
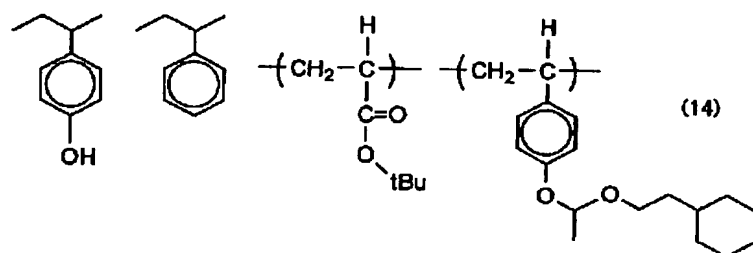
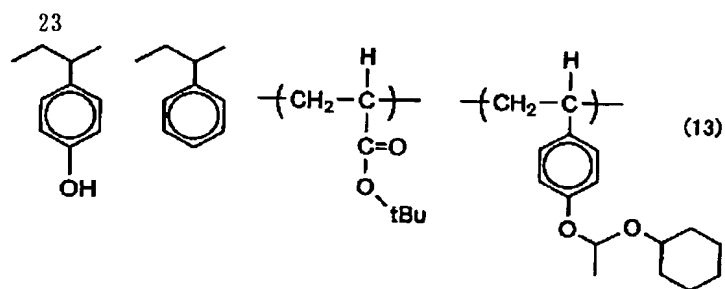
【 0 0 5 5 】

【 化 1 7 】



【 0 0 5 6 】

【 化 1 8 】

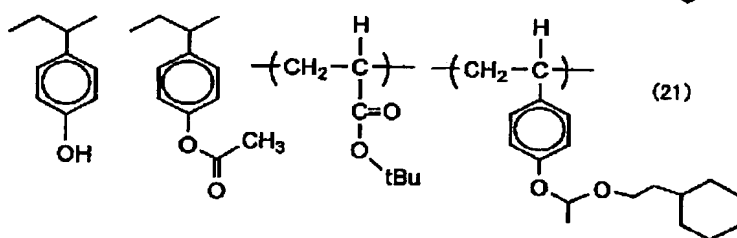
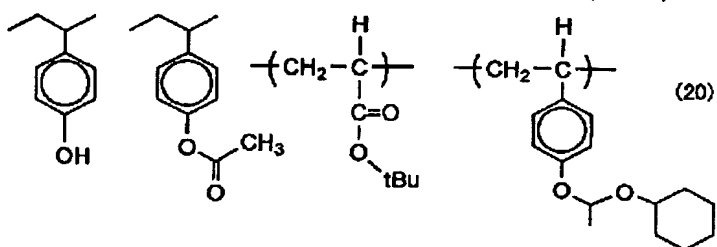
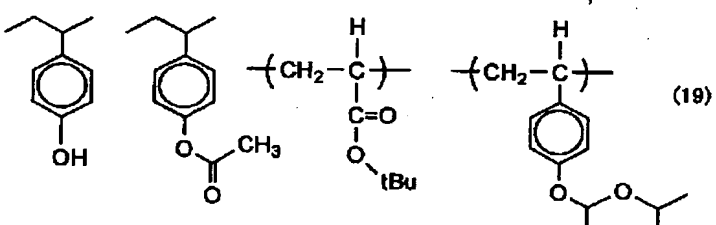
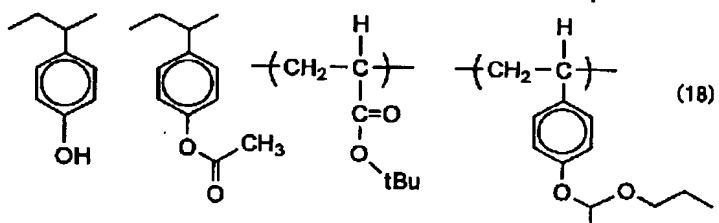
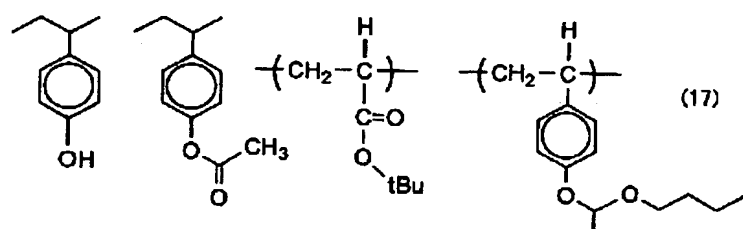


【 0 0 5 7 】

【 化 1 9 】

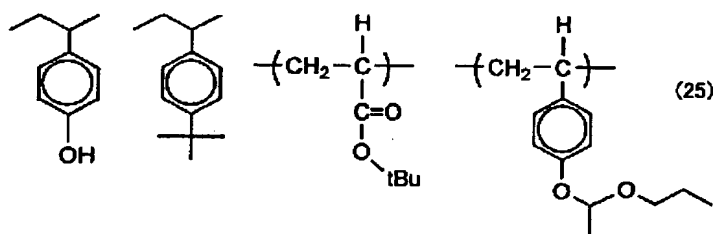
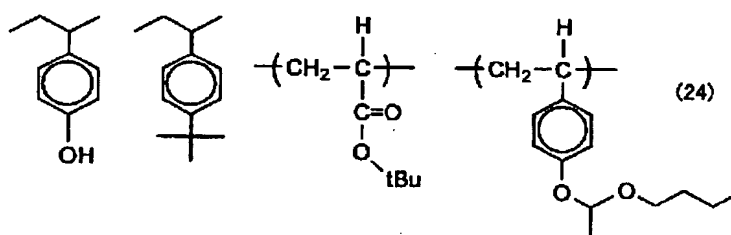
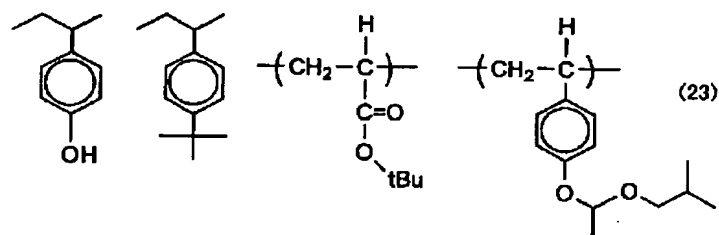
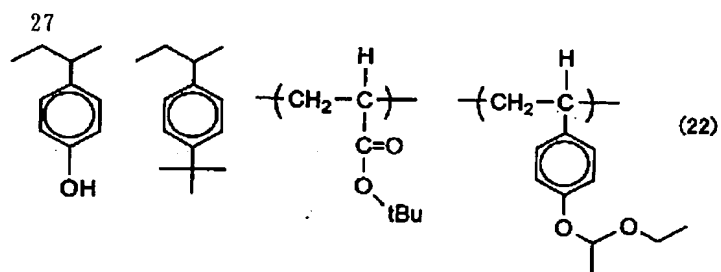
25

26



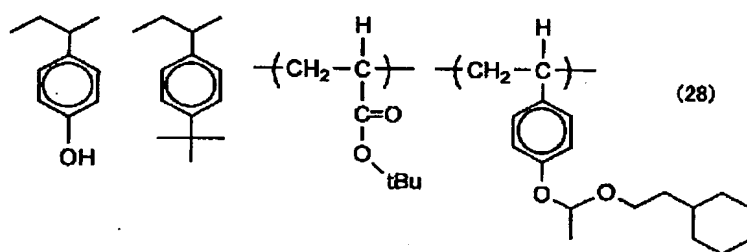
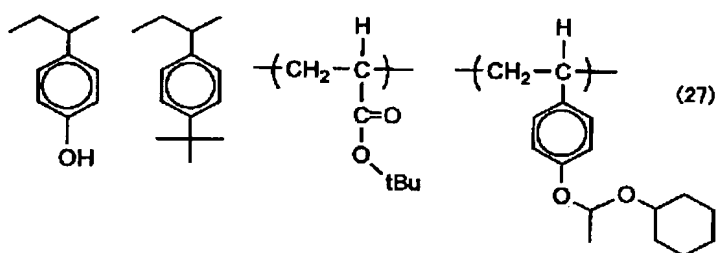
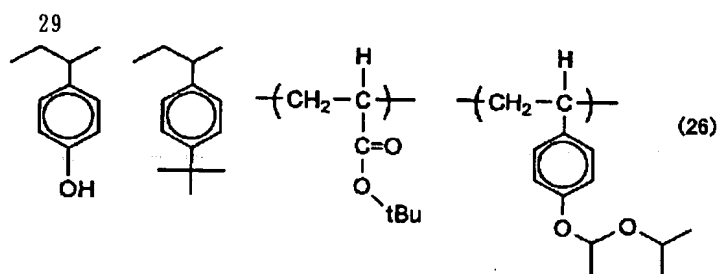
【 0 0 5 8 】

【 化 2 0 】



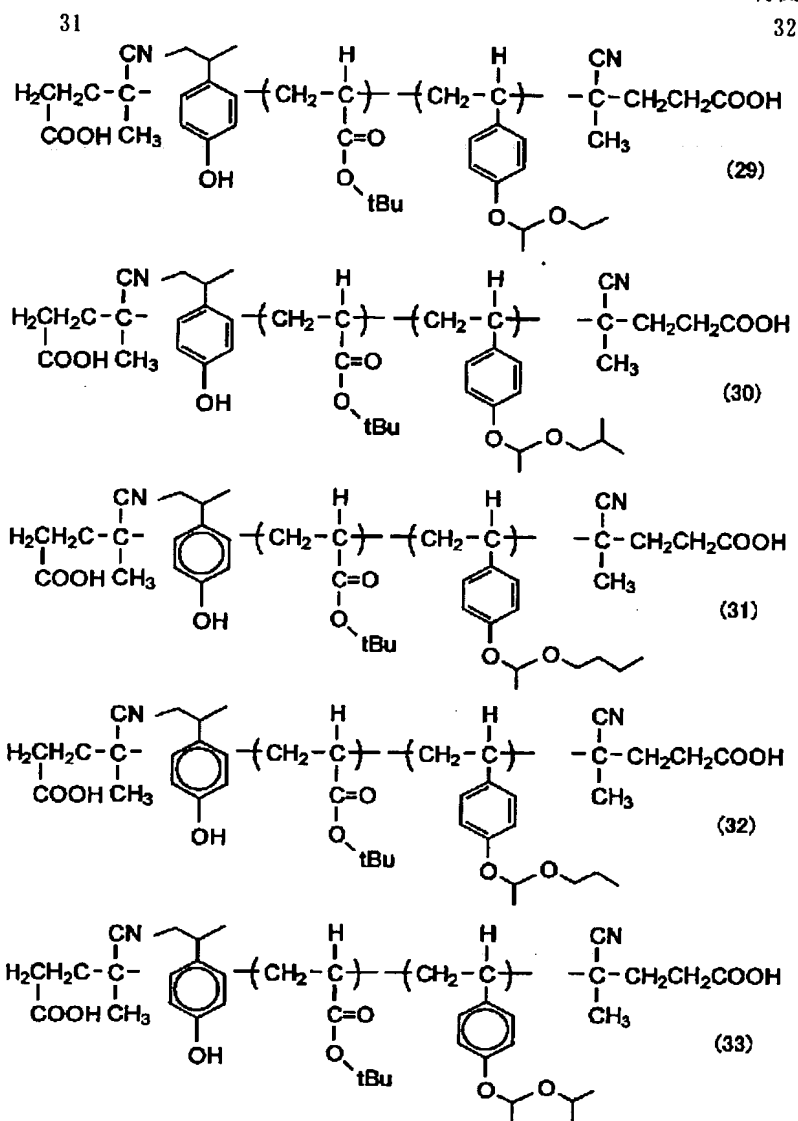
【 0 0 5 9 】

【 化 2 1 】



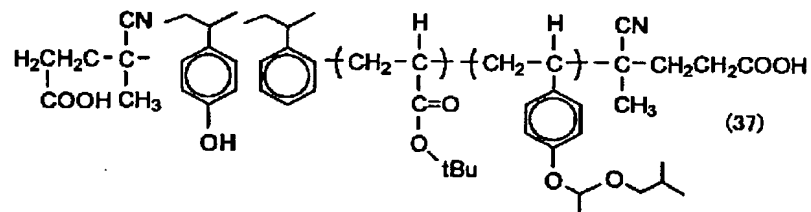
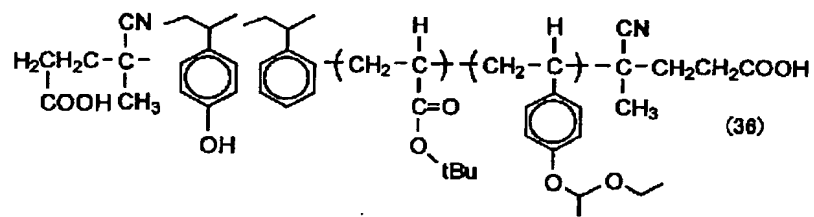
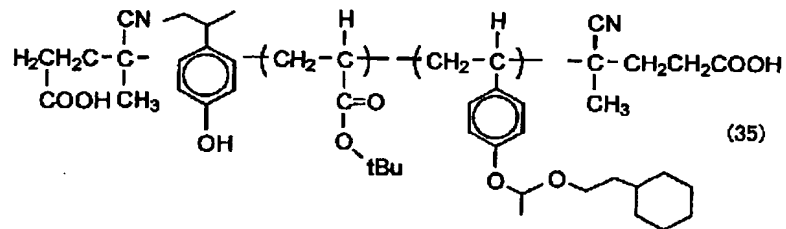
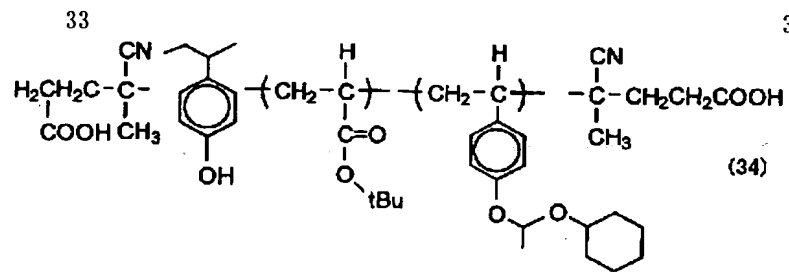
【 0 0 6 0 】

【 化 2 2 】



[0 0 6 1]

[化 2 3]



【 0 0 6 2 】

【 化 2 4 】

36

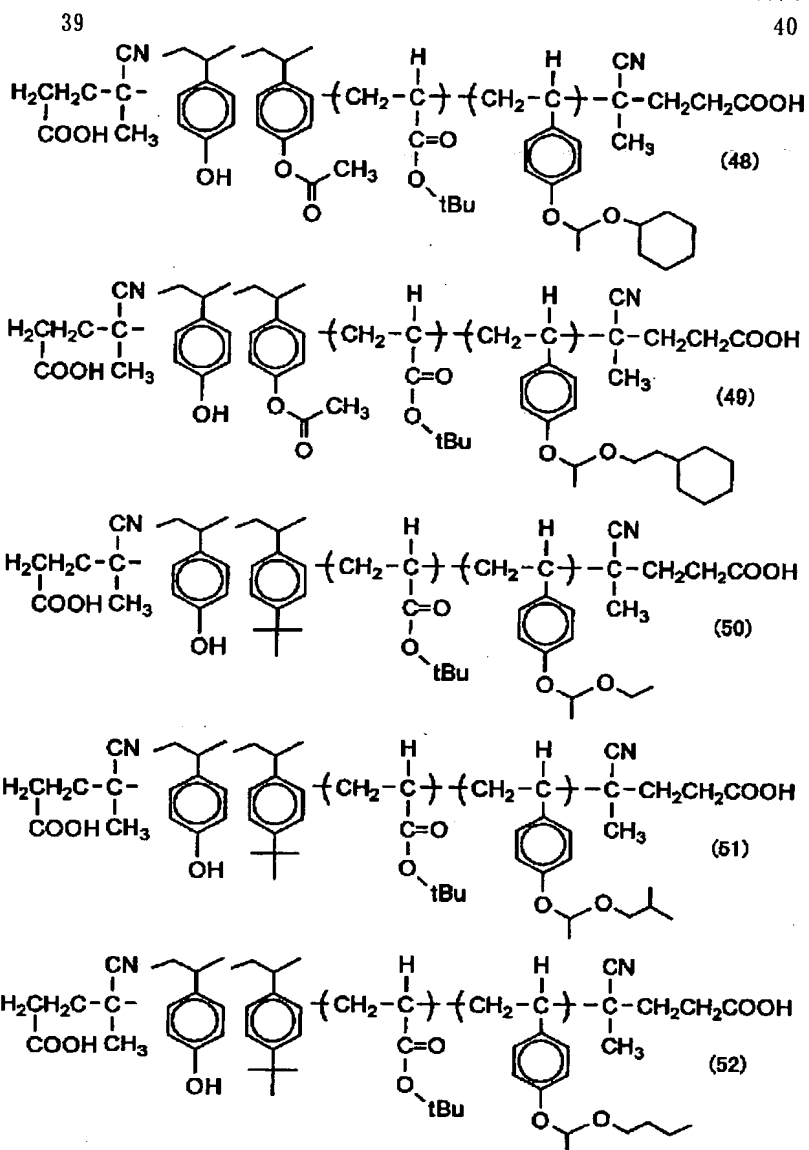


【化 2 5】

38

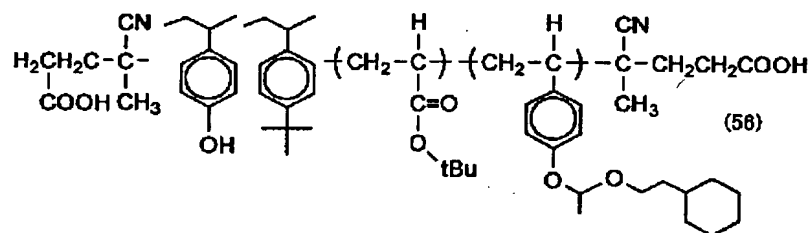
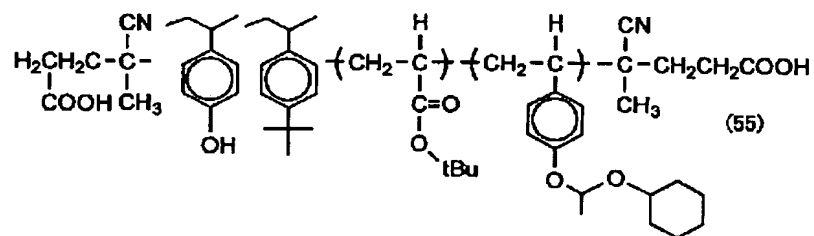
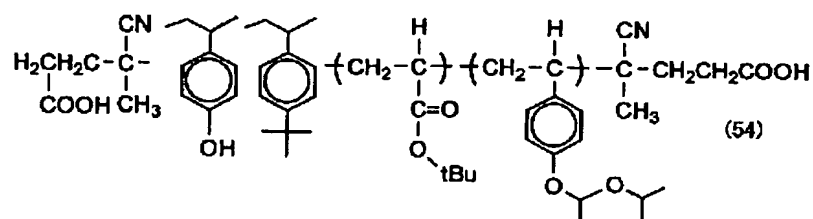
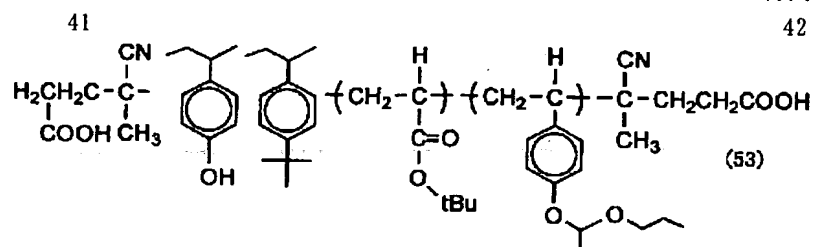


【化 2 6】



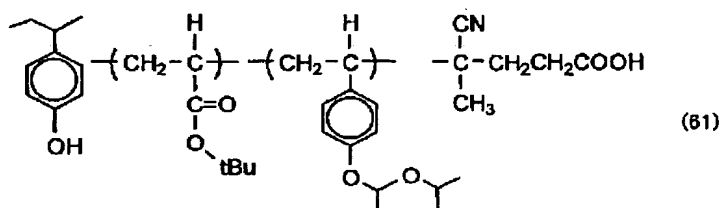
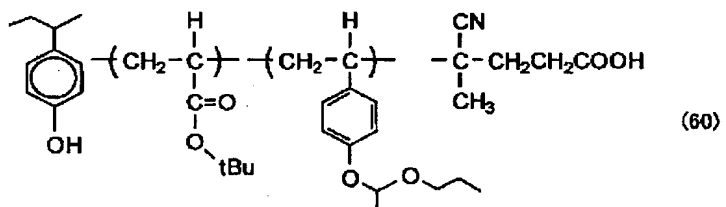
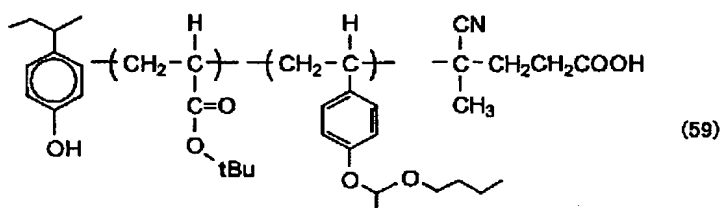
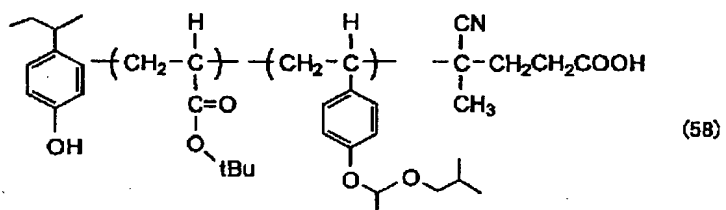
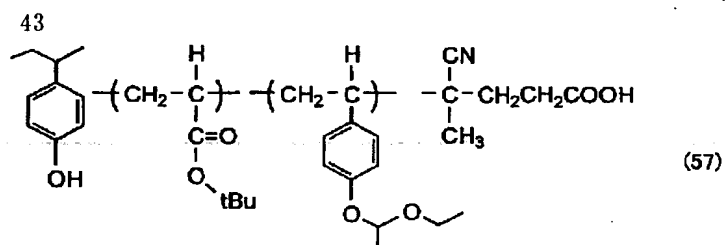
[0 0 6 5]

[化 2 7]



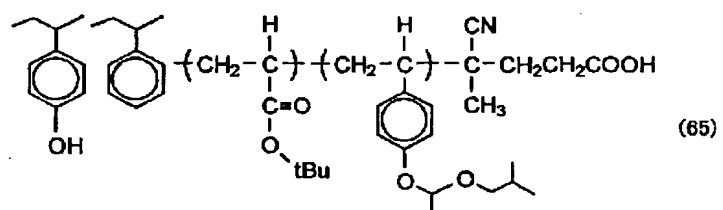
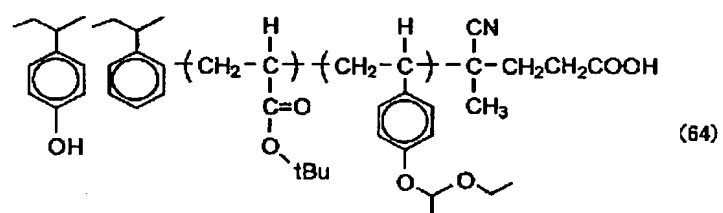
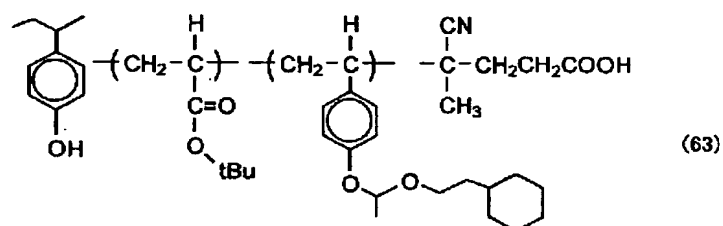
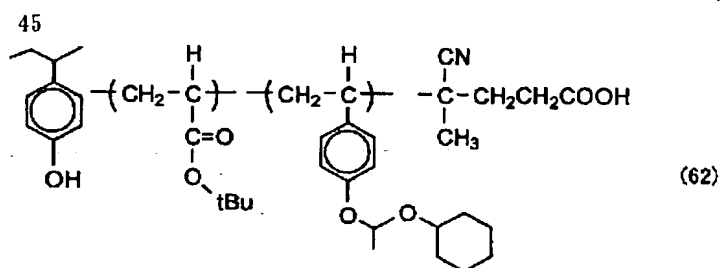
【 0 0 6 6 】

【 化 2 8 】



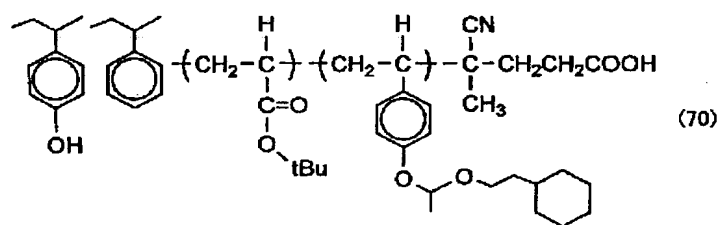
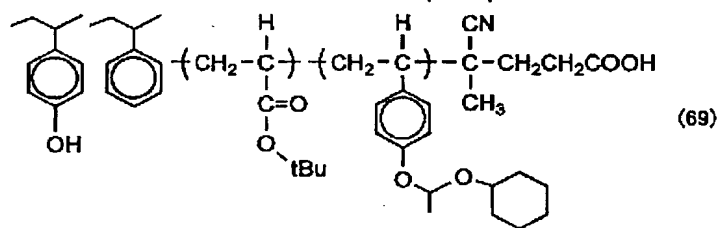
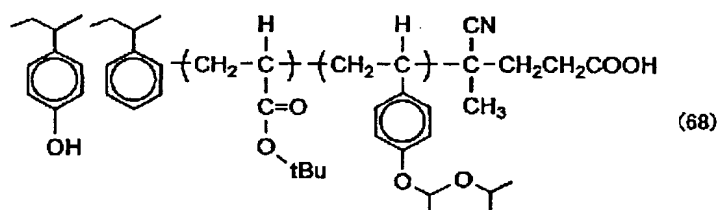
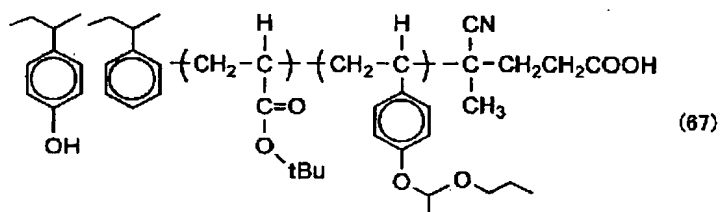
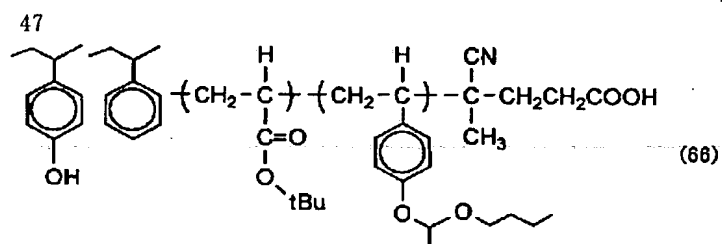
[0 0 6 7]

[化 2 9]



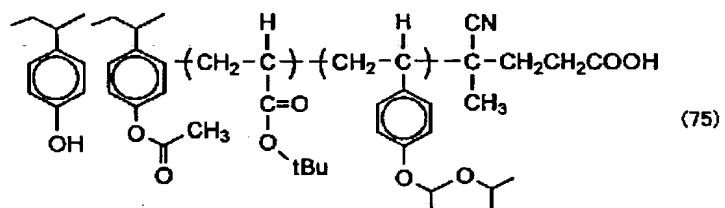
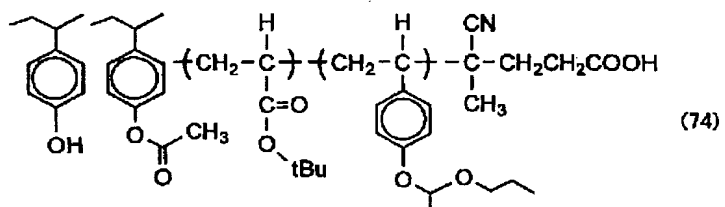
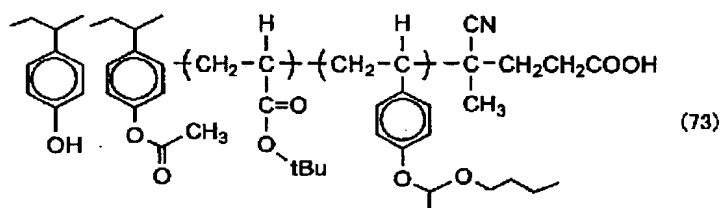
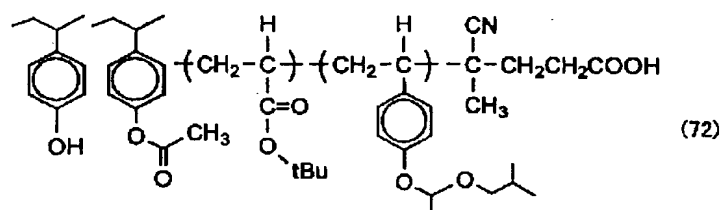
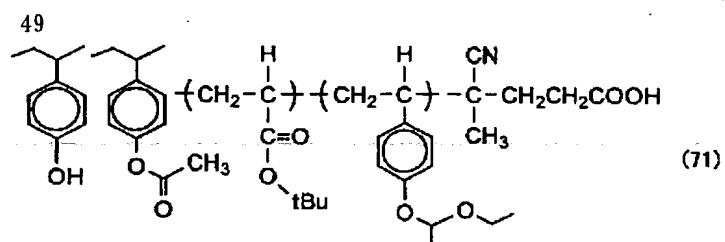
【 0 0 6 8 】

【 化 3 0 】



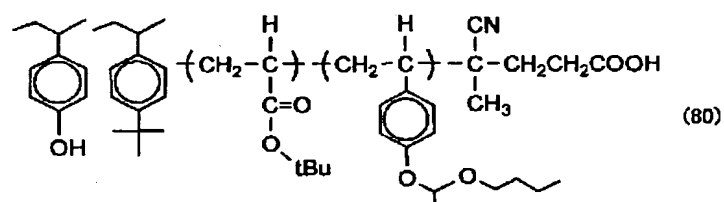
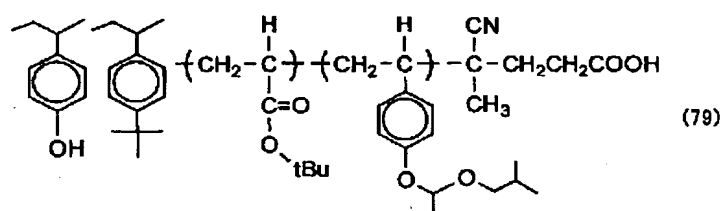
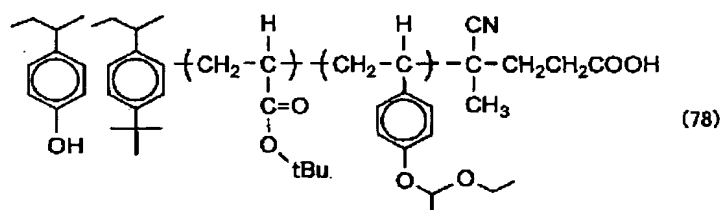
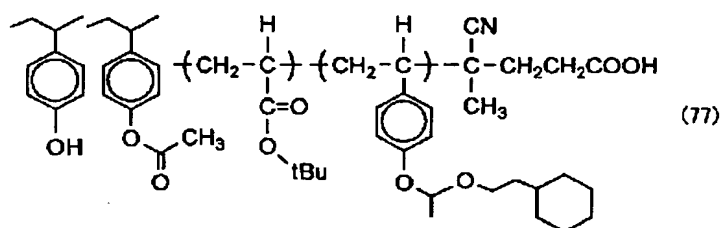
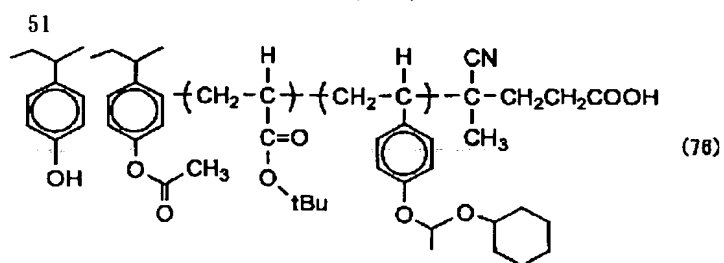
[0 0 6 9]

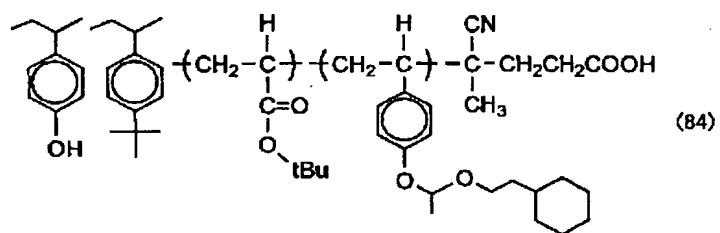
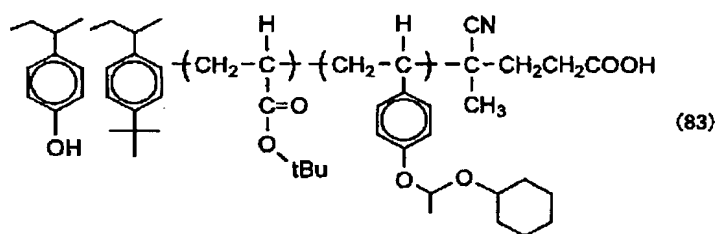
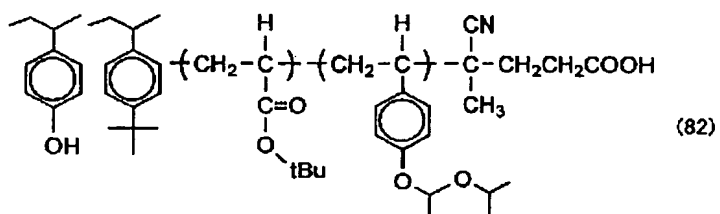
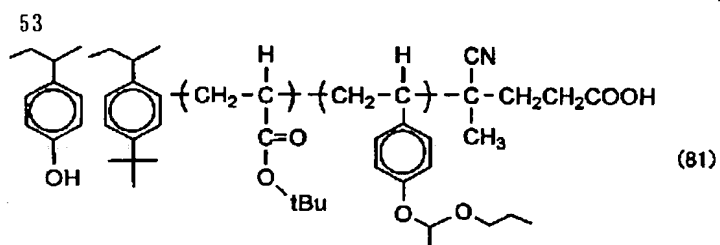
【化 3 1】



【 0 0 7 0 】

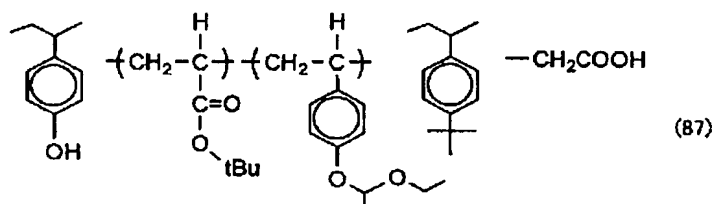
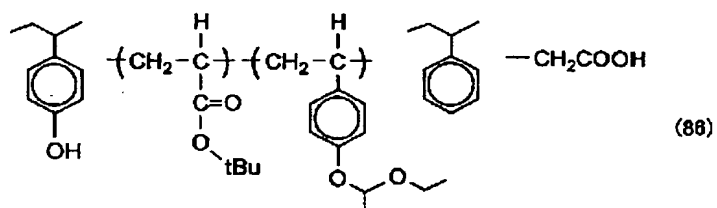
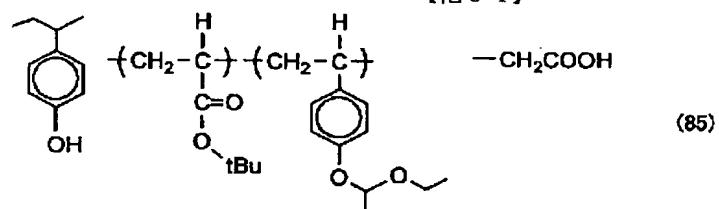
【 化 3 2 】





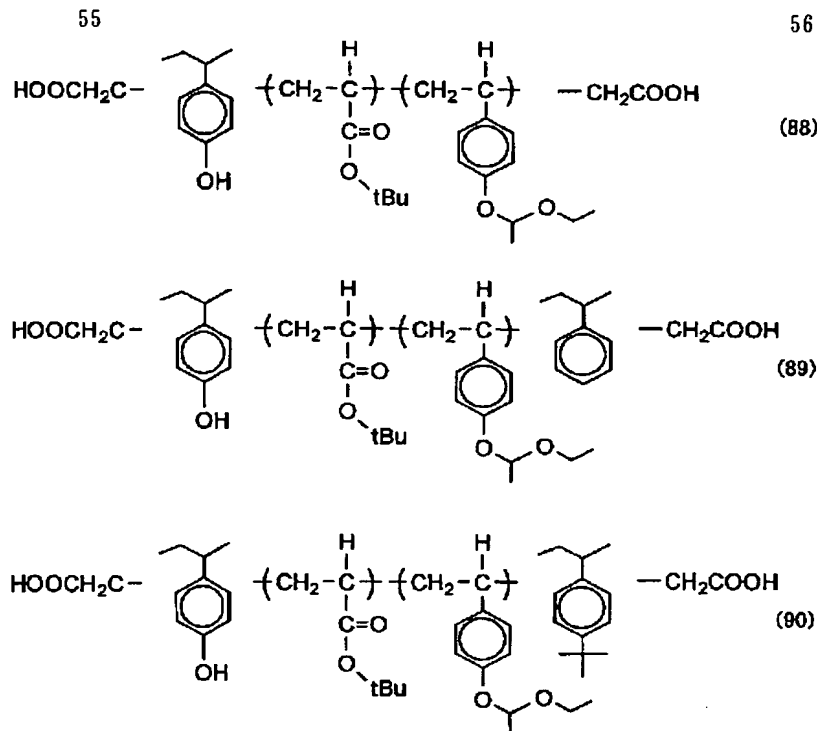
【 0 0 7 2 】

【 化 3 4 】



【 0 0 7 3 】

50 【 化 3 5 】



【0074】但し、これらのポリマー構造は上記のように並んでいるわけではなく、各ユニットがランダムに共重合している。さらに末端のカルボン酸は、片末端の場合、上記構造は上記のように直結しているものを示すものではない。

【0075】本発明において、組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂と言う）は、アルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体 30 を好ましく挙げることができる。また *p*-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。なかでもポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）、ポリ（*p*/*m*-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（*p*/*o*-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン-スチレン）共重合体が好ましく用いられる。更に、ポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）樹脂、ポリ（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン）樹脂のようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。 40

【0076】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリ（ヒドロキシスチレン-*N*-置換マレイミド）共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部 *O*-アルキル化物もしくは *O*-アシル化物、ポリ（スチレン-無水マレイン酸）共 50

重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリ（スチレン-ヒドロキシスチレン）共重合体、水素化ポリヒドロキシスチレンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0077】本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、*p*-ヒドロキシスチレンの単位を含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）、ポリ（*p*/*m*-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（*p*/*o*-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン-スチレン）共重合体、ポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）樹脂、ポリ（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン）樹脂のようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水添ノボラック樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0078】本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、*p*-ヒドロキシスチレンモノマー、*m*-ヒドロキシスチレンモノマー、*o*-ヒドロキシスチレンモノマー及び上記モノマーの水酸基の結合位置からオルソ位が炭素数 1~4 のアルキルで置換されたヒドロキシスチレンモノマーからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0079】該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0080】所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のク

レゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0081】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用

するのが好ましい。

【0082】これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせ用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。上記アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、好ましくは2, 000~1, 000, 000であり、より好ましくは3, 000~50, 000である。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0083】本発明で用いられる光酸発生剤 (b) は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0084】本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (400~200 nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、

KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0085】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p 478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*,

3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0086】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0087】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

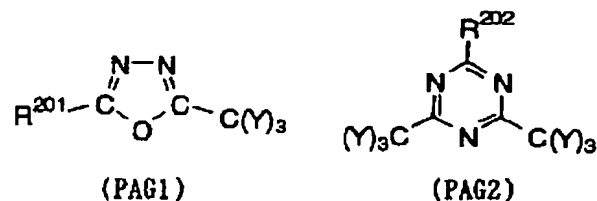
【0088】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG

2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0089】

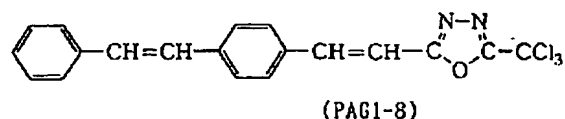
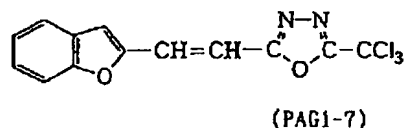
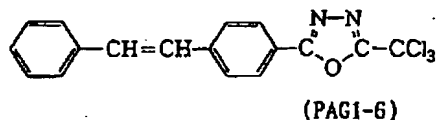
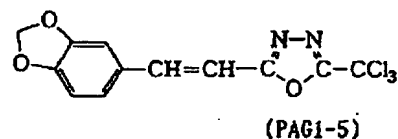
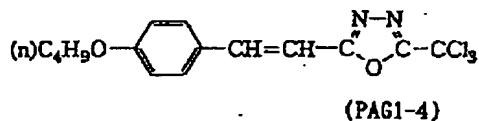
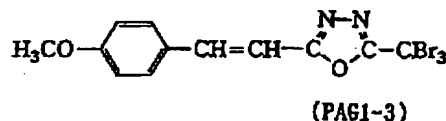
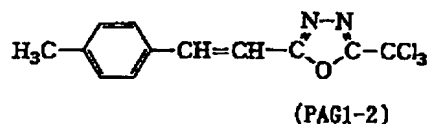
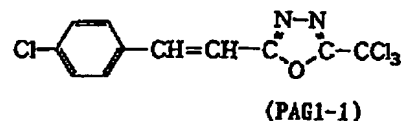
【化36】



【0090】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y), を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

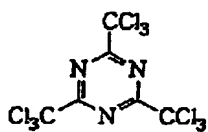
【0091】

【化37】



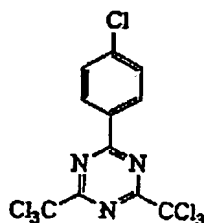
【 0 0 9 2 】

61

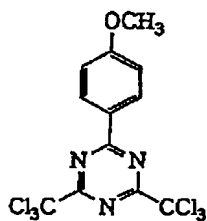


(PAG2-1)

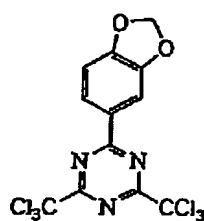
【化 3 8】



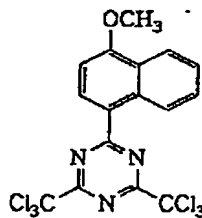
(PAG2-2)



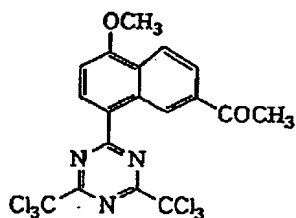
(PAG2-3)



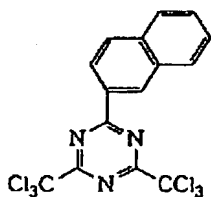
(PAG2-4)



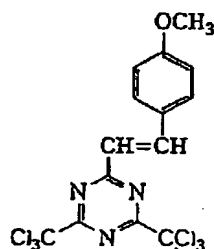
(PAG2-5)



(PAG2-6)



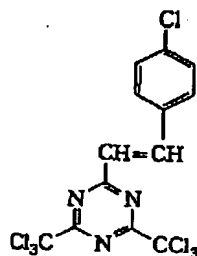
(PAG2-7)



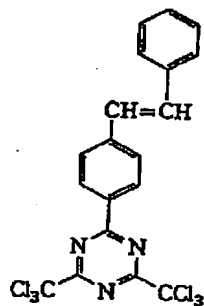
(PAG2-8)

【 0 0 9 3 】

【化 3 9】

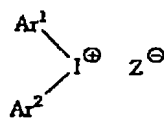


(PAG2-9)

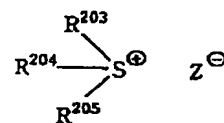


(PAG2-10)

【化 4 0】



(PAG3)



(PAG4)

【 0 0 9 4 】 (2) 下記的一般式 (P A G 3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (P A G 4) で表されるスルホニウム塩。

【 0 0 9 5 】

【 0 0 9 6 】 ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【 0 0 9 7 】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい

置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0098】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0099】また R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

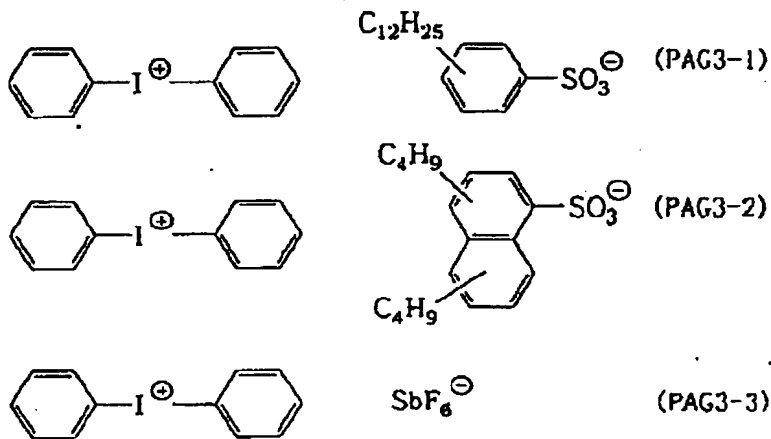
【0100】また、露光後加熱処理までの経時での性能変化(T-TOP形成、線幅変化等)が少ないような光

酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式(PAG3)、(PAG4)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^{103} \sim R^{106}$ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、 Z^- が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 1 個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4～7 個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 2 個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数 1～3 個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 3 個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0101】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0102】

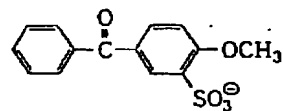
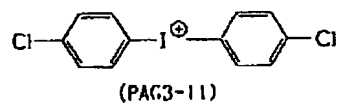
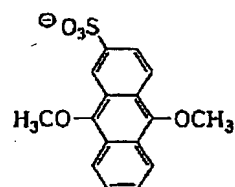
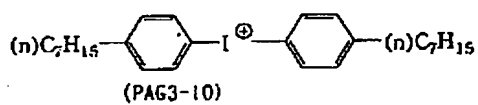
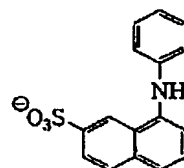
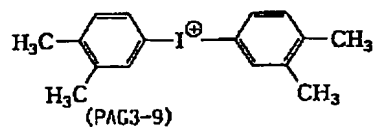
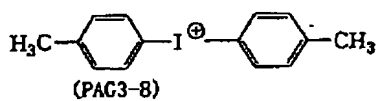
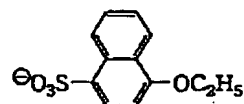
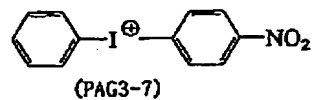
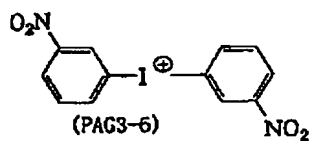
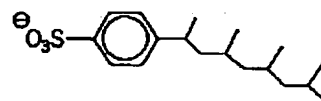
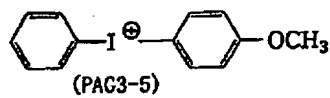
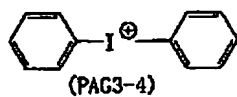
【化 4 1】



【0103】

【化 4 2】

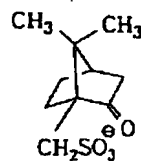
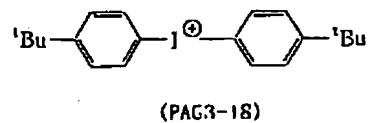
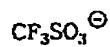
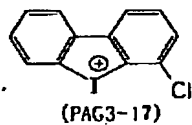
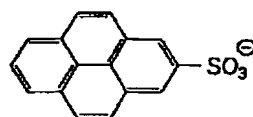
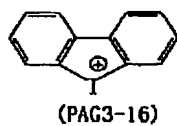
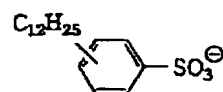
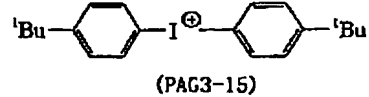
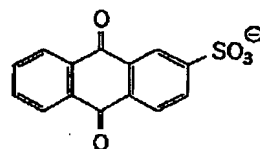
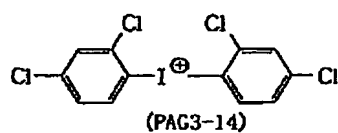
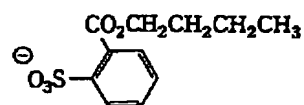
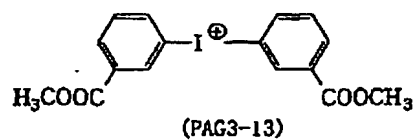
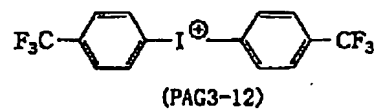
65



[0 1 0 4]

[化 4 3]

67

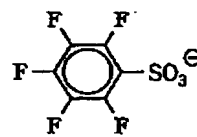
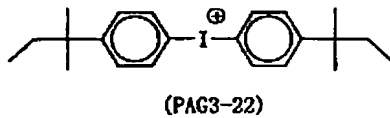
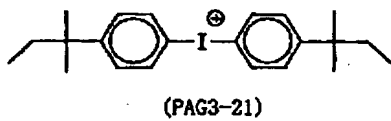
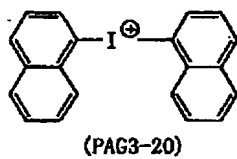
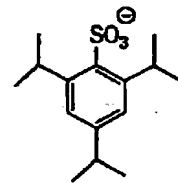
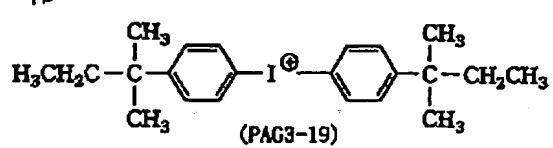


【 0 1 0 5 】

30 【化 4 4】

69

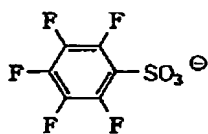
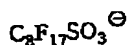
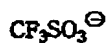
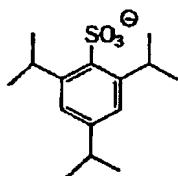
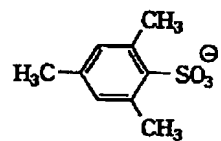
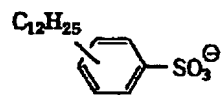
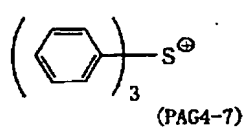
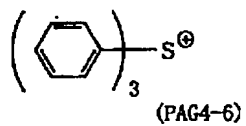
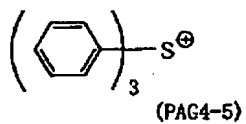
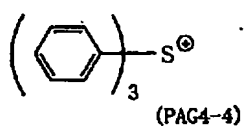
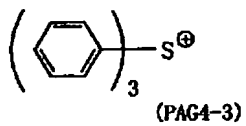
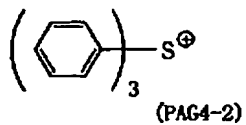
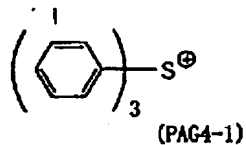
70



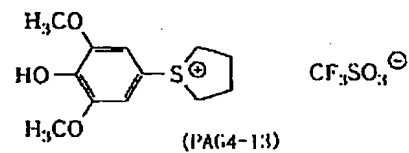
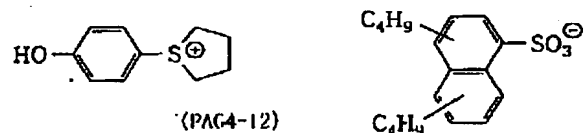
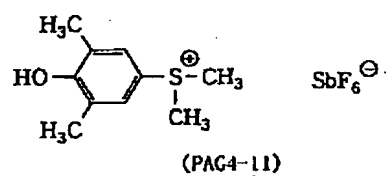
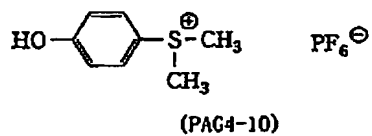
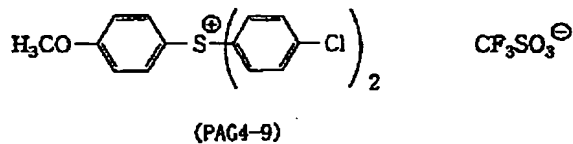
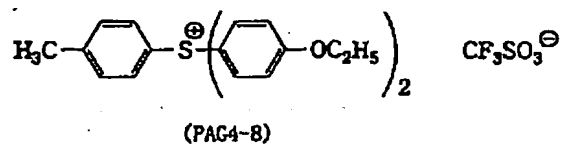
【 0 1 0 6 】

【 化 4 5 】

71



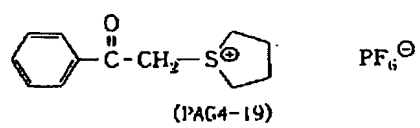
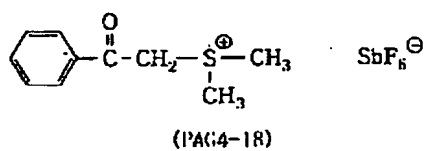
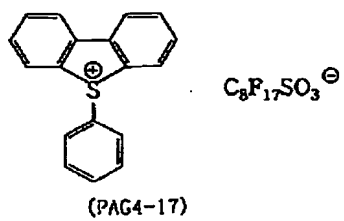
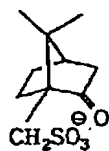
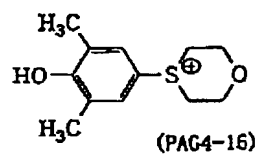
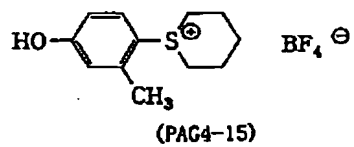
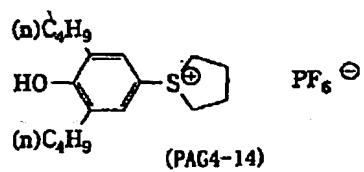
72



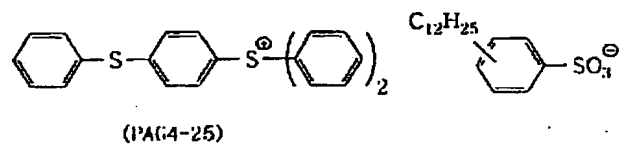
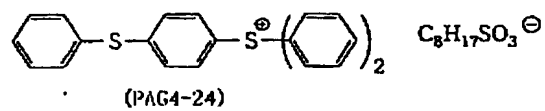
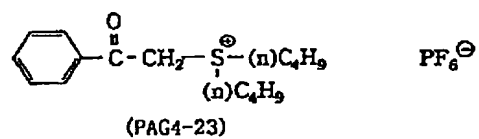
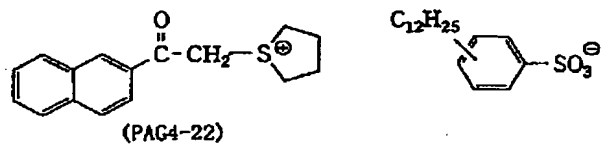
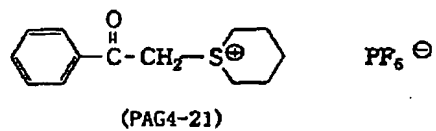
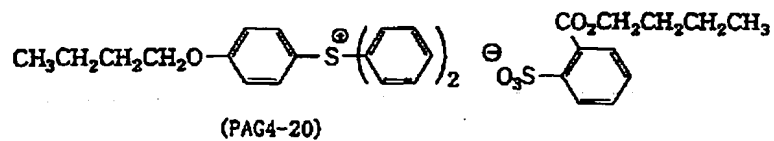
【0107】
【化46】

30 【0108】
【化47】

73

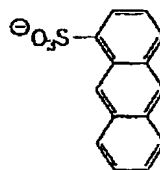
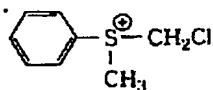
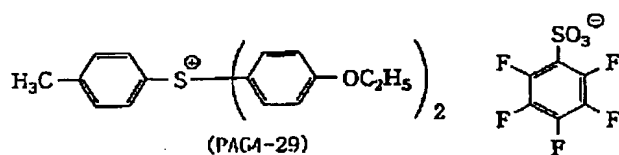
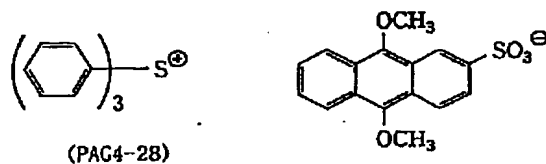
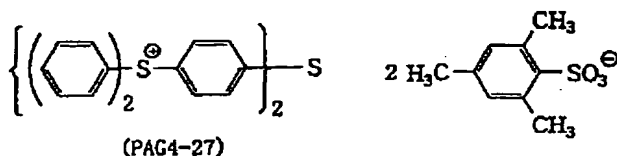
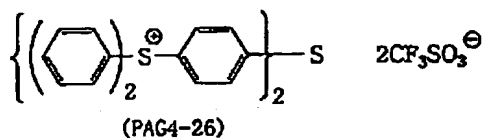


[0 1 0 9]
 [化 4 8]



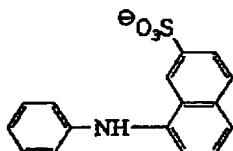
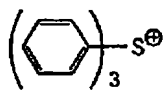
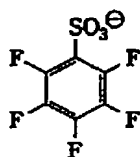
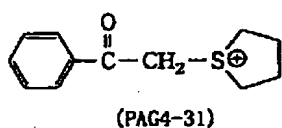
【 0 1 1 0 】

【 化 4 9 】



【0111】

【化50】



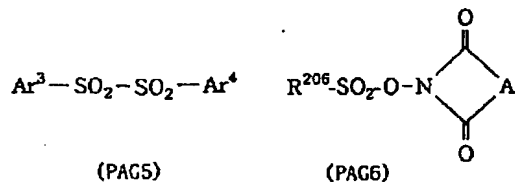
【0112】一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970), E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成す

ることができる。

30 【0113】 (3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0114】

【化51】

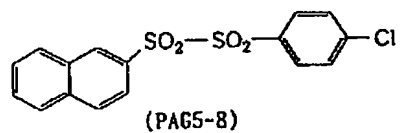
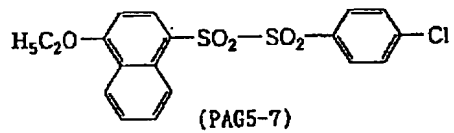
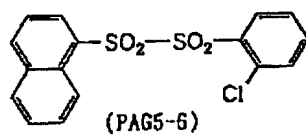
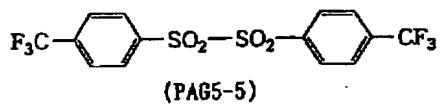
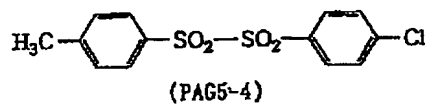
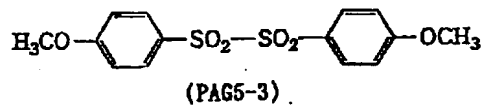
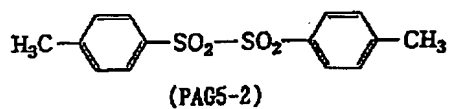
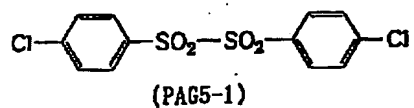


【0115】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0116】

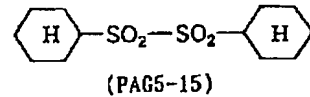
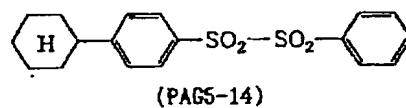
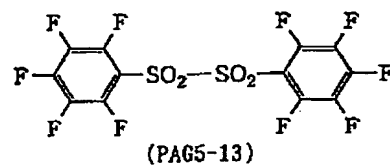
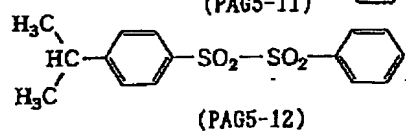
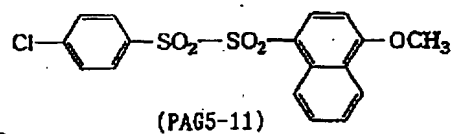
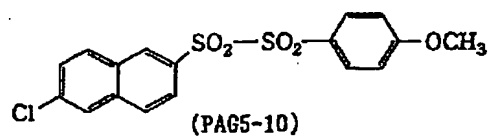
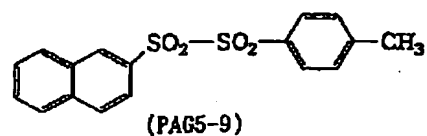
【化52】

79



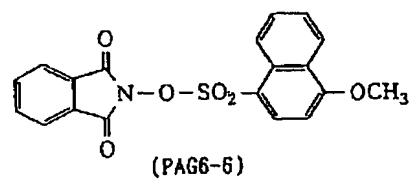
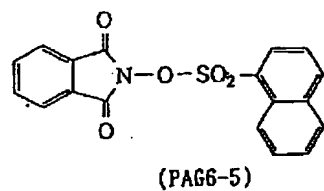
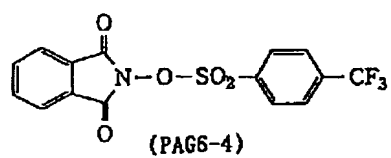
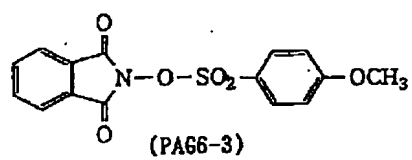
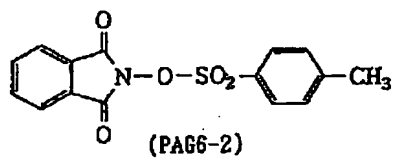
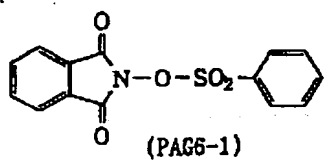
[0 1 1 7]
[化 5 3]

80



30 [0 1 1 8]
[化 5 4]

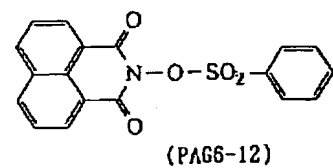
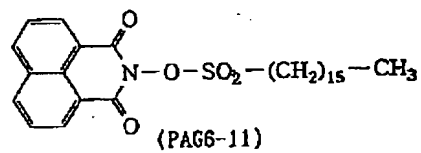
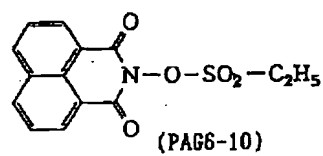
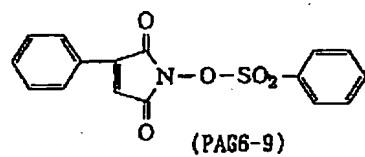
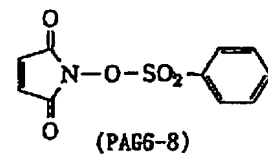
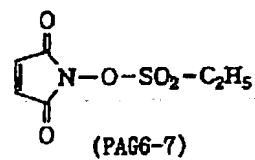
81



【0119】

【化55】

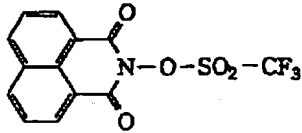
82



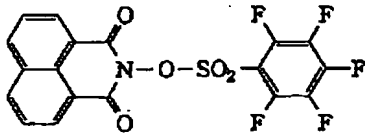
【0120】

【化56】

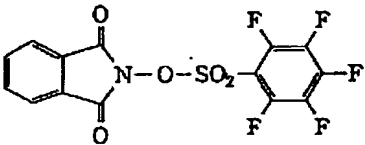
83



(PAG6-13)



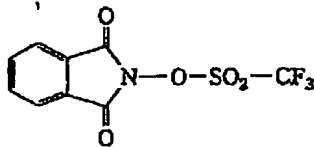
(PAG6-14)



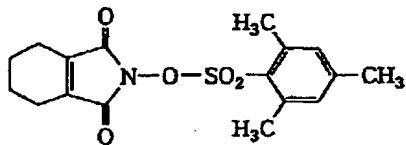
(PAG6-15)

【 0 1 2 1 】

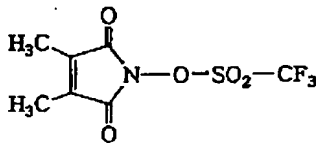
【 化 5 7 】



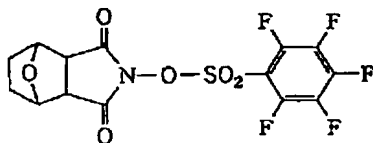
(PAG6-16)



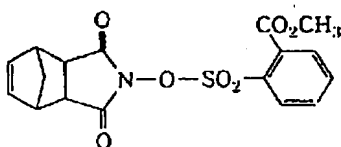
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



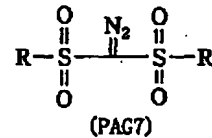
(PAG6-20)

84

【 0 1 2 2 】 (4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 2 3 】

【 化 5 8 】

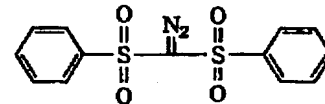


(PAG7)

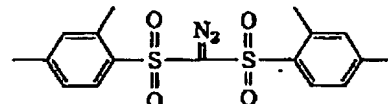
10 【 0 1 2 4 】 ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 2 5 】

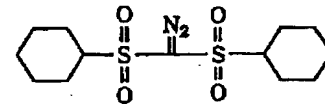
【 化 5 9 】



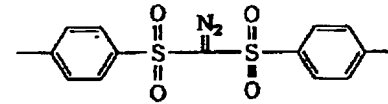
(PAG7-1)



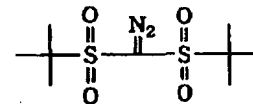
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

【 0 1 2 6 】 本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (b) が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましい。また、これらの化合物は2種以上を混合させてもよく、その場合、オニウム塩同士のような類似構造同士を混合させても、オニウム塩とジスルホン等異なる骨格の化合物を混合させてもよい。

【 0 1 2 7 】 これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物 (b) の添加量は、本発明のポジ型フォトリソ組成物の全重量 (塗布溶媒を除く) を基準として通常 0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは 0.01~20重量%、更に好ま

しくは 0.1～5 重量% の範囲で使用される。活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001 重量% より少ないと感度が低くなり、また添加量が 40 重量% より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0128】本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上及び PED による線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式 (A)～(E) 構造を挙げることができる。

【0129】

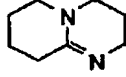
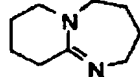
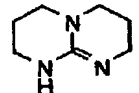
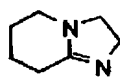
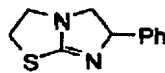
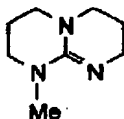
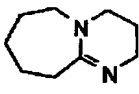
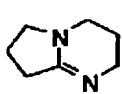
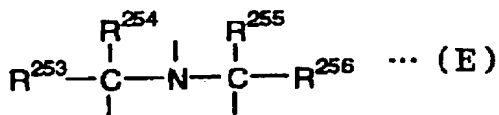
【化 60】



【0130】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一又は異なり、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアミノアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0131】

【化 61】



【0136】上記の中でも、1,8-ジアザビシクロ

【5.4.0】ウンデカー-7-エン、1,5-ジアザビ

シクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

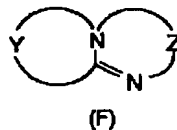
【0137】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を

【0132】(式中、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 及び R^{156} は、同一又は異なり、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物である。窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (F) で表される化合物が挙げられる。

10 【0133】

【化 62】



【0134】上記式 (F) 中、Y、Z は、同一又は異なって、直鎖、分岐、あるいは環状アルキレン基を表す。これらアルキレン基はヘテロ原子を含んでいてもよいし、置換されていてもよい。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数 2～10 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 2～5 のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数 1～6 個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。一般式 (F) で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0135】

30 【化 63】

2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0138】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0139】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する

傾向がある。

【0140】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0141】本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173, F176, F189, R08(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。界面活性剤の添加量は、組成物中の全固形分に対して、0.01~2重量%、好ましくは0.01~1重量%である。

【0142】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社

製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0143】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を i 又は g 線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0144】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0145】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0146】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例: シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0147】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0148】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0149】合成例 a-1

p-ビニルフェノール84.1g、t-ブチルアクリレート22.4gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーa-1を得た。NMRによる分析の結果、p-ビニルフェノール:t-ブチルアクリレートの組成比率は7

9 : 21であった。Mwは12,000、分散度(Mw/Mn)は2.6であった。

【0150】合成例 a-2 ~ a-4

上記合成例 a-1 の p-ビニルフェノール / t-ブチルアクリレート の代わりに下記表 1 に示すモノマー (仕込

表 1 共重合ポリマー (a-1) から (a-4) の合成

| 合成例 | モノマー (仕込み g) | ポリマー中 組成比 | Mw | Mw/Mn |
|-----|-----------------------------------------------------------------|--------------|--------|-------|
| a-1 | p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 22.4g | 79 : 21 | 12,000 | 2.6 |
| a-2 | p-ヒドロキシスチレン / スチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.3g / 17.8g | 78 : 7 : 15 | 13,100 | 2.7 |
| a-3 | p-ヒドロキシスチレン / p-アセトキシスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.2g / 17.8g | 79 : 7 : 14 | 14,500 | 2.9 |
| a-4 | p-ヒドロキシスチレン / p-t-ブチルスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.3g / 17.8g | 78 : 7 : 15 | 13,900 | 2.6 |

【0152】合成例 a-5

開始剤を 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの代わりに 4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) (V-501) を用いた他は上記合成例 a-1 と同様の方法で合成した。得られたポリマー a-5 は、末端がシアノ吉草酸由来であること以外は、ポリマー a-1 と同組成であった。

【0153】合成例 a-6 ~ a-8

表 2 共重合ポリマー (a-5) から (a-8) の合成

| 合成例 | モノマー (仕込み g) | ポリマー 中組成比 | Mw | Mw/Mn | |
|-----|-----------------------------------------------------------------|--------------|--------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a-5 | p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 22.4g | 79 : 21 | 12,000 | 2.6 | $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| a-6 | p-ヒドロキシスチレン / スチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.3g / 17.8g | 78 : 7 : 15 | 13,100 | 2.7 | $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| a-7 | p-ヒドロキシスチレン / p-アセトキシスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.2g / 17.8g | 79 : 7 : 14 | 14,500 | 2.9 | $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| a-8 | p-ヒドロキシスチレン / p-t-ブチルスチレン / t-ブチルアクリレート 84.1g / 8.3g / 17.8g | 78 : 7 : 15 | 13,900 | 2.6 | $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |

【0155】〔合成例 A-1 共重合体〕合成例 a-1 で得られたポリマー (a-1) 20g をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) 80g に溶解し、60℃ に加熱した後徐々に系を減圧にして 20mmHg とし、PGMEA と系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後 20℃ まで冷却し、下記式で示されるビニルエーテル化合物 (B-1) を 2.0g を添加し、更に p-トルエンスルホン酸を 3mg 添加した。添加後反応を 2 時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢

量は g で示す) を用いた以外は、上記合成例 a-1 と同様の方法で共重合ポリマー a-2 ~ a-4 を得た。

【0151】

【表 1】

上記合成例 a-2 ~ a-4 において、開始剤を 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの代わりに 4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) (V-501) を用いた他は上記合成例 a-2 ~ 4 と同様の方法で共重合ポリマー a-6 ~ a-8 を得た。その組成を表 2 に示す。

【0154】

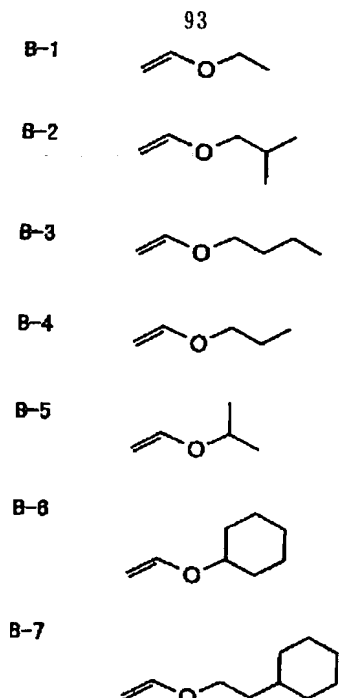
【表 2】

酸エチルと水を減圧留去することで目的物である共重合体 (1) を得た。

【0156】同様の方法で、上記ビニルエーテル化合物 (B-1) の代わりに、下記のビニルエーテル化合物 (B-2) ~ (B-7) を用いて、共重合体 (2) ~ (7) を得た。なお、共重合体 (7) は、ビニルエーテル化合物 (B-7) を用いる代わりに、シクロヘキシルエタノールと t-ブチルビニルエーテルを用いても得ることができる。

【0157】

【化 6 4】



【0158】さらに出発原料のポリマー (a-1) の代
わりに、それぞれ上記ポリマー (a-2) ~ (a-8)
を用いることにより、それぞれ対応する共重合体(8)~
(56)を得た。なお、各共重合体の組成比は以下の通りで
ある。

【0159】 {共重合体(1)~(7)及び共重合体(29)~(3
5)の組成比}

p-ヒドロシチレン / t-ブチルアクリレート / アセタ
ール化-p-ヒドロシチレン = 59 / 21 / 20

【0160】 {共重合体(8)~(14)及び共重合体(36)~
(42)の組成比}

p-ヒドロシチレン / スチレン / t-ブチルアクリレ
ート / アセタール化-p-ヒドロシチレン = 63 / 7
/ 15 / 15

94

【0161】 {共重合体(15)~(21)及び共重合体(43)~
(49)の組成比}

p-ヒドロシチレン / p-アセトキシシチレン / t-ブ
チルアクリレート / アセタール化-p-ヒドロシチ
レン = 63 / 7 / 14 / 16

【0162】 {共重合体(22)~(28)及び共重合体(50)~
(56)の組成比}

p-ヒドロシチレン / p-t-ブチルスチレン / t-ブ
チルアクリレート / アセタール化-p-ヒドロシチ
レン = 63 / 7 / 15 / 15

【0163】なお、比較例に用いた樹脂(57)及び(58)の
構造及び組成比は以下の通りである。

{樹脂(57)の組成比}

p-ヒドロシチレン / t-ブチルアクリレート = 6
8 : 32

(Mw = 12000, Mw / Mn = 2.6)

{樹脂(58)の組成比}

p-ヒドロシチレン / スチレン / t-ブチルアクリ
レート = 67 : 11 : 22 (Mw = 13100, Mw /
Mn = 2.7)

【0164】 {実施例1~7、比較例1~2}

(感光性組成物の調製と評価) 下記表-Aに示す各素材
を所定の固形分量となるようにPGMEA (プロピレン
グリコールモノエチルエーテルアセート) の量を調整
しながら添加し、0.2μmのフィルターで濾過してレジ
スト溶液を作成した (PGMEAの総量が8gとなるよ
うに、ポリマー溶液の濃度を調製した)。このレジスト
溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー
上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプ
レートで乾燥して膜厚0.75μmのレジスト膜を得た。

【0165】

[表3]

表-A

| 実施例 | 樹脂 (0.2g) | 光酸発生剤 (0.1g) | 有機塩基化合物 (0.007g) |
|-----|--------------|-----------------|---------------------|
| 1 | (1) | PAG-1 | C-1 |
| 2 | (1) | PAG-2 | C-1 |
| 3 | (1) | PAG-3 | C-1 |
| 4 | (1) | PAG-1 | C-3 |
| 5 | (1) | PAG-2 | C-3 |
| 6 | (1) | PAG-3 | C-3 |
| 7 | (29) | PAG-1 | C-1 |
| 8 | (29) | PAG-2 | C-1 |
| 9 | (29) | PAG-3 | C-1 |
| 10 | (29) | PAG-1 | C-3 |
| 11 | (29) | PAG-2 | C-3 |
| 12 | (29) | PAG-3 | C-3 |
| 13 | (8) | PAG-1 | C-1 |
| 14 | (8) | PAG-2 | C-1 |
| 15 | (8) | PAG-3 | C-1 |
| 16 | (8) | PAG-1 | C-3 |
| 17 | (8) | PAG-2 | C-3 |
| 18 | (8) | PAG-3 | C-3 |
| 19 | (36) | PAG-1 | C-1 |
| 20 | (36) | PAG-2 | C-1 |
| 21 | (36) | PAG-3 | C-1 |
| 22 | (36) | PAG-1 | C-3 |
| 23 | (36) | PAG-2 | C-3 |
| 24 | (36) | PAG-3 | C-3 |
| 25 | (15) | PAG-1 | C-1 |
| 26 | (15) | PAG-2 | C-1 |
| 27 | (15) | PAG-3 | C-1 |
| 28 | (15) | PAG-1 | C-3 |
| 29 | (15) | PAG-2 | C-3 |

【0166】

【表4】

表-A (続き)

| 実施例 | 樹脂 (0.2g) | 光酸発生剤 (0.1g) | 有機塩基化合物 (0.007g) |
|------|--------------|-----------------|---------------------|
| 30 | (15) | PAG-3 | C-3 |
| 31 | (43) | PAG-1 | C-1 |
| 32 | (43) | PAG-2 | C-1 |
| 33 | (43) | PAG-3 | C-1 |
| 34 | (43) | PAG-1 | C-3 |
| 35 | (43) | PAG-2 | C-3 |
| 36 | (43) | PAG-3 | C-3 |
| 37 | (22) | PAG-1 | C-1 |
| 38 | (22) | PAG-2 | C-1 |
| 39 | (22) | PAG-3 | C-1 |
| 40 | (22) | PAG-1 | C-3 |
| 41 | (22) | PAG-2 | C-3 |
| 42 | (22) | PAG-3 | C-3 |
| 43 | (50) | PAG-1 | C-1 |
| 44 | (50) | PAG-2 | C-1 |
| 45 | (50) | PAG-3 | C-1 |
| 46 | (50) | PAG-1 | C-3 |
| 47 | (50) | PAG-2 | C-3 |
| 48 | (50) | PAG-3 | C-3 |
| 比較例1 | (57) | PAG-1 | C-3 |
| 比較例2 | (57) | PAG-2 | C-3 |
| 比較例3 | (57) | PAG-3 | C-3 |
| 比較例4 | (58) | PAG-1 | C-3 |
| 比較例5 | (58) | PAG-2 | C-3 |
| 比較例6 | (58) | PAG-3 | C-3 |

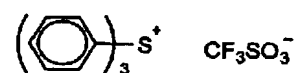
【0167】また、実施例に用いた各酸発生剤及び有機塩基化合物を以下に示す。

【0168】

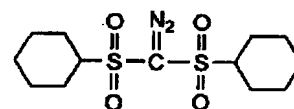
【化65】

30

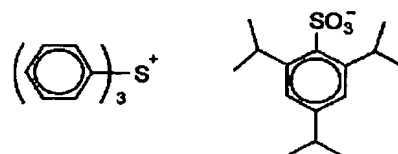
PAG-1



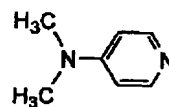
PAG-2



PAG-3



C-1



C-2

トリフェニルイミダゾール

C-3

トリ-n-ブチルアミン

50 【0169】このレジスト膜に、248nmKrFエキ

シマレーザーステッパー (NA=0.53) を用いて露光を行った。露光後 130℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに、0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表-Bに示す。

【0170】表-Bにおいて、解像力は0.30 μ mのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表し、孤立パターンの飛びは、上記露光量を与えた際の最小パターンの基板と密着して残っているものの%を示し、密パターン/疎パターンの

バランスは0.25 μ mのレジストパターンにおける膜減りとパターンのバランスの具合いを、疎も密も良いプロファイルを◎、疎パターンが若干膜減りしているものを○、疎パターンが膜減りしているものを×の三段階で評価した。

【0171】エッジラフネスの評価は、SEMを使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニター内で、ラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散 (3 σ) をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

【0172】

【表5】

表-B レジストの評価

| 実施例 | 限界解像力 | 孤立パターンの飛び | 密パターン/疎パターンのバランス | ラインエッジラフネス |
|-----|-------|-----------|------------------|------------|
| 1 | 0.18 | 95 | ○ | 6.2 |
| 2 | 0.18 | 95 | ○ | 6.1 |
| 3 | 0.18 | 96 | ○ | 5.9 |
| 4 | 0.18 | 94 | ○ | 6.0 |
| 5 | 0.18 | 95 | ○ | 6.1 |
| 6 | 0.18 | 93 | ○ | 5.9 |
| 7 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.5 |
| 8 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.3 |
| 9 | 0.18 | 99 | ◎ | 4.6 |
| 10 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.5 |
| 11 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.4 |
| 12 | 0.18 | 99 | ◎ | 4.2 |
| 13 | 0.18 | 95 | ○ | 6.1 |
| 14 | 0.18 | 94 | ○ | 5.9 |
| 15 | 0.18 | 95 | ○ | 6.0 |
| 16 | 0.18 | 95 | ○ | 5.9 |
| 17 | 0.18 | 95 | ○ | 6.1 |
| 18 | 0.18 | 95 | ○ | 6.0 |
| 19 | 0.175 | 99 | ◎ | 4.5 |
| 20 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.6 |
| 21 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.5 |
| 22 | 0.18 | 99 | ◎ | 4.3 |
| 23 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.4 |
| 24 | 0.175 | 99 | ◎ | 4.6 |
| 25 | 0.18 | 95 | ○ | 6.2 |
| 26 | 0.18 | 94 | ○ | 6.1 |
| 27 | 0.18 | 96 | ○ | 6.0 |
| 28 | 0.18 | 95 | ○ | 5.9 |
| 29 | 0.18 | 95 | ○ | 6.1 |
| 30 | 0.18 | 95 | ○ | 6.0 |

【0173】

【表6】

表-B (続き) レジストの評価

| 実施例 | 限界解像力 | 孤立パターンの飛び | 密パターン/疎パターンのバランス | ラインエッジラフネス |
|------|-------|-----------|------------------|------------|
| 31 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.4 |
| 32 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.5 |
| 33 | 0.18 | 99 | ◎ | 4.6 |
| 34 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.7 |
| 35 | 0.18 | 99 | ◎ | 4.4 |
| 36 | 0.18 | 100 | ◎ | 4.3 |
| 37 | 0.175 | 95 | ○ | 5.5 |
| 38 | 0.175 | 95 | ○ | 5.3 |
| 39 | 0.175 | 96 | ○ | 5.4 |
| 40 | 0.175 | 94 | ○ | 5.5 |
| 41 | 0.175 | 95 | ○ | 5.6 |
| 42 | 0.175 | 95 | ○ | 5.5 |
| 43 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.0 |
| 44 | 0.175 | 99 | ◎ | 4.1 |
| 45 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.0 |
| 46 | 0.17 | 100 | ◎ | 4.2 |
| 47 | 0.175 | 99 | ◎ | 4.0 |
| 48 | 0.175 | 100 | ◎ | 4.1 |
| 比較例1 | 0.20 | 60 | × | 12.1 |
| 比較例2 | 0.19 | 65 | × | 12.0 |
| 比較例3 | 0.20 | 60 | × | 12.5 |
| 比較例4 | 0.19 | 65 | × | 11.8 |
| 比較例5 | 0.20 | 65 | × | 11.7 |
| 比較例6 | 0.19 | 60 | × | 11.5 |

【0174】表-Bの結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型フォトリソ組成物は、それぞれ満足すべき結果を得た。特に、樹脂(8)、(15)、(2 30 2)、(36)、(43)及び(50)が良好であり、さらに樹脂(36)、(43)及び(50)が、密パターン/疎パターンのバランス、ラインエッジラフネスの点で良好であった。これに対して、各比較例のフォトリソ組成物は、解像力、孤立パターンのとび、密パターン/疎パターンの balan

ス、ラインエッジラフネスに対して不満足なものであった。

【0175】

【発明の効果】本発明によれば、高解像力を有し、孤立パターンの飛びが改善され、形成されるレジストパターンの密パターンと粗パターンのバランスが改良され、ラインエッジラフネスが良好な化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08L 25/02
25/18
33/06
H01L 21/027

識別記号

FI

C08L 25/02
25/18
33/06
H01L 21/30

テマコード (参考)

502R

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA11 AB15 AB16 AD03
BE00 BE10 BG00 CB14 CB17
CB41 CB43 CC03
4J002 BC041 BC071 BC121 EB006
EB027 ED027 EE037 EH037
EH157 EL067 EP017 EQ016
ER026 EU027 EU046 EU056
EU066 EU116 EU126 EU136
EU146 EU186 EU216 EU236
EV207 EV236 EV296 FD206
FD207 GP03
4J100 AB02S AB04S AB07P AB07R
AB07S AL03Q AL08Q BA02R
BA03P BA04R BA05S BA20S
BC02R BC03R BC04Q BC04R
BC08R BC09R BC43R CA05
CA06 CA27 JA38